

PCTWORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C08G 61/10, C07C 25/00, C09K 11/06	A1	(11) International Publication Number: WO 97/05184 (43) International Publication Date: 13 February 1997 (13.02.97)
(21) International Application Number: PCT/US96/12290 (22) International Filing Date: 26 July 1996 (26.07.96) (30) Priority Data: 08/508,942 28 July 1995 (28.07.95) US 08/508,943 28 July 1995 (28.07.95) US (71) Applicant: THE DOW CHEMICAL COMPANY [US/US]; 2030 Dow Center, Midland, MI 48674 (US). (72) Inventors: WOO, Edmund, P.; 300 Mayfield Lane, Midland, MI 48640 (US). INBASEKARAN, Michael; 2614 Walden Woods Court, Midland, MI 48640 (US). SHIANG, William, R.; 4408 Francis Shores, Sanford, MI 48657 (US). ROOF, Gordon, R.; 1903 Eastlawn Drive B-8, Midland, MI 48642 (US). (74) Agent: GALBRAITH, Ann, K.; The Dow Chemical Company, Patent Dept., P.O. Box 1967, Midland, MI 48641-1967 (US).		(81) Designated States: CN, JP, KR, SG, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(54) Title: 2,7-ARYL-9-SUBSTITUTED FLUORENES AND 9-SUBSTITUTED FLUORENE OLIGOMERS AND POLYMERS		
(57) Abstract <p>The invention relates to 2,7-substituted-9-substituted fluorenes and 9-substituted fluorene oligomers and polymers. The fluorenes, oligomers and polymers are substituted at the 9-position with two hydrocarbyl moieties which may optionally contain one or more of sulfur, nitrogen, oxygen, phosphorous or silicon heteroatoms; a C₃₋₂₀ ring structure formed with the 9-carbon on the fluorene ring or a C₄₋₂₀ ring structure formed with the 9-carbon containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen or oxygen; or a hydrocarbylidene moiety. In one embodiment, the fluorenes are substituted at the 2- and 7-positions with aryl moieties which may further be substituted with moieties which are capable of cross-linking or chain extension or a trialkylsiloxy moiety. The fluorene polymers and oligomers may be substituted at the 2- and 7'-positions. The monomer units of the fluorene oligomers and polymers are bound to one another at the 2- and 7'-positions. The 2,7'-aryl-9-substituted fluorene oligomers and polymers may be further reacted with one another to form higher molecular weight polymers by causing the optional moieties on the terminal 2,7'-aryl moieties, which are capable of cross-linking or chain extension, to undergo chain extension or cross-linking. Also disclosed are processes for preparing the disclosed compounds.</p>		

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-510535

(43)公表日 平成11年(1999)9月14日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 G 61/10

C 0 8 G 61/10

C 0 7 C 25/24

C 0 7 C 25/24

43/225

43/225

C

211/52

211/52

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁)

(21)出願番号 特願平9-507765
 (86)(22)出願日 平成8年(1996)7月26日
 (85)翻訳文提出日 平成10年(1998)1月27日
 (86)国際出願番号 P C T / U S 9 6 / 1 2 2 9 0
 (87)国際公開番号 W O 9 7 / 0 5 1 8 4
 (87)国際公開日 平成9年(1997)2月13日
 (31)優先権主張番号 0 8 / 5 0 8 , 9 4 2
 (32)優先日 1995年7月28日
 (33)優先権主張国 米国 (U S)
 (31)優先権主張番号 0 8 / 5 0 8 , 9 4 3
 (32)優先日 1995年7月28日
 (33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
 ドランド, アボット ロード, ダウセンタ
 ー 2030
 (72)発明者 ウー, エドマンド, ビー.
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
 ドランド, メイフィールド レーン 300
 (72)発明者 インバスカラン, マイケル
 アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
 ドランド, ワルデン ウッズ コート
 2614
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 2, 7-アリアル-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー

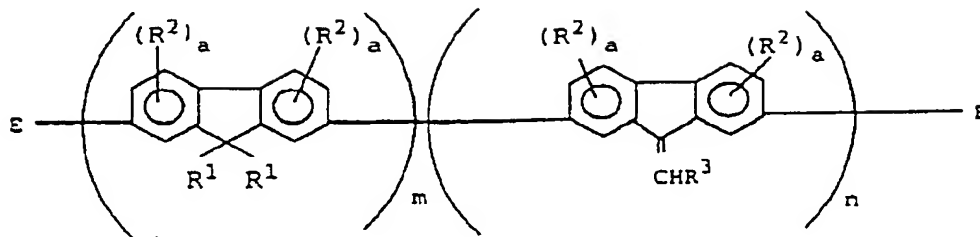
(57)【要約】

本発明は、2, 7-置換-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関する。このフルオレン、オリゴマー及びポリマーは9位において、所望により硫黄、窒素、酸素、リンもしくは珪素ヘテロ原子を1以上含んでもよい2つのヒドロカルビル部分、フルオレン環の9位の炭素と形成されたC₅₋₁₀環構造、硫黄、窒素もしくは酸素のヘテロ原子を1以上含む9位の炭素と形成されたC₄₋₁₀環構造、又はヒドロカルビル部分で置換されている。一実施態様において、このフルオレンは2位及び7位において、架橋もしくは連鎖延長することのできる部分もしくはトリアルキルシロキシ部分でさらに置換されていてもよいアリアル部分で置換されている。このフルオレンポリマー及びオリゴマーは2位及び7'位において置換していてもよい。このフルオレンオリゴマー及びポリマーのモノマーユニットは互いに2位及び7'位において結合している。2, 7'-アリアル-9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーはさらに互いに反応して、架橋もしくは連鎖延長することのできる末端2, 7'-アリアル部分における所望の部分が連鎖延長

もしくは架橋されることによってより高分子量のポリマーを形成することができる。また、この化合物の製造方法も開示されている。

【特許請求の範囲】

1. 下式



(上式中、Eは各々独立に、水素、ハロゲン、アリール又は連鎖延長もしくは架橋することのできる反応性基で置換されたアリール、又はトリアルキルシロキシ部分であり、

R¹は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含むC₁-20ヒドロカルビルであり、又は2つのR¹はフルオレン環の9位の炭素と共に、C₅-20環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含むC₄-20環構造を形成してもよく、

R²は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル、C₁-20ヒドロカルビルオキシ、C₁-20チオエーテル、C₁-20ヒドロカルビルオキシカルボニル、C₁-20ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノであり、

R³は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル、又はジ(C₁-20アルキル)アミノ、C₁-20ヒドロカルビルオキシ、トリ(C₁-10アルキル)シロキシもしくはC₁-20ヒドロカルビルで置換したC₁-20ヒドロカルビルであり、

aは、各々独立に、0～1の数であり、そして

m及びnは負でない数であり、n+mは10以上である)

を有し、5未満の多分散度を有する化合物。

2. Eが各々独立に、アリール、ヒドロキシで置換したアリール、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリアルキルシロキシ、トリフルオロビニルエーテル部分、又はベンゾシクロブテンであり、

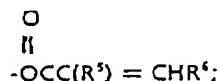
R¹がC₁-12アルキル、C₆-10アリール、アルキル置換アリール、C₄-16ヒド

ロカルビルカルボキシレート又は(C₉₋₁₆アリール) トリアルキルシロキシであり、

R²がC₁₋₁₂アルキル、C₆₋₁₀アリール、アルキル置換アリール、C₁₋₁₂アルコキシ、C₁₋₁₂アルコキシカルボニル、C₆₋₁₀アリールオキシカルボニル、アルキル置換アリールオキシカルボニル、C₁₋₁₂アルキルカルボニルオキシ、C₆₋₁₀アリールカルボニルオキシ、アルキル置換アリールカルボニルオキシ、C₆₋₁₀アリールオキシ、アルキル置換アリールオキシ、シアノ、又はC₁₋₂₀アルキルチオであり、

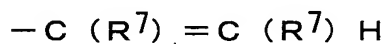
R³が、好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、1以上の環式脂肪族環を含むC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、又はフェニル部分であり、これは所望によりジ(C₁₋₂₀アルキル) アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁₋₁₀アルキル) シロキシ又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ部分で置換していてもよい、請求項1記載の化合物。

3. Eが下式

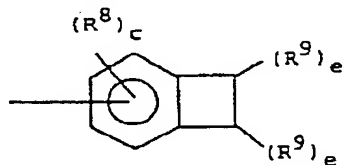


で表されるアクリレートもしくはメタクリレートエステル、又は下

式



で表されるエテニル部分、又は下式



で表されるベンゾシクロブテン部分であり、

R⁵が、各々独立に、水素又はC₁₋₄アルキルであり、

R⁶が、各々独立に、水素又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルであり、

R⁷が、各々独立に、水素、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はC₁₋₂₀ヒドロカルビル

オキシであり、

R^8 が、各々独立に、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルキルチオ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{6-20} アリールチオ、 C_{7-20} アラルコキシ、 C_{7-20} アルカリールオキシ、 C_{7-20} アルカリールチオ、 C_{7-20} アラルキル、 C_{7-20} アラルキルチオ、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、又はアミノであり、

R^9 が、各々独立に、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} アルキル、アミド、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

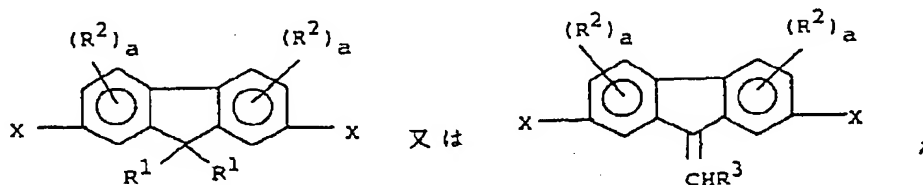
c が、各々独立に、0～3の整数であり、そして

e が、各々独立に、0～2の整数である、請求項2記載の化合物。

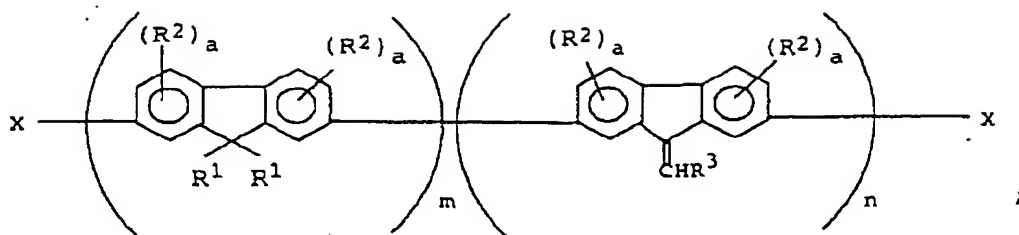
4. 9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーの製造方法であつ

て、触媒量の二価ニッケル塩、少なくとも理論量の亜鉛粉末、トリヒドロカルビルホスフィン及び所定量の反応を促進することのできる化合物の存在下において、極性溶媒及び所望により芳香族炭化水素もしくはエーテルを含む補助溶媒中で、9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを形成するに十分な条件において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンを接触させることを含む方法。

5. 2,7-ジハロ-9-置換フルオレンが下式



で表され、9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーが下式



で表され、上式中、R¹は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含むC₁-20ヒドロカルビルであり、又は2つのR¹はフルオレン環の9位の炭素と共に、C₅-20環構造又はヘテロ原子を1以上含むC₄-20環構造を形成してもよく、

R²は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル、C₁-20ヒドロカルビルオキシ、C₁-20チオエーテル、C₁-20ヒドロカルビルオキシカルボニル、C₁-20ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノで

あり、

R³は、各々独立に、C₁-20ヒドロカルビル、又はジ(C₁-20アルキル)アミノ、C₁-20ヒドロカルビルオキシもしくはC₁-20ヒドロカルビルで置換したC₁-20ヒドロカルビルであり、

aは0又は1の数であり、

mは1以上の数であり、

nは0以上の数であり、

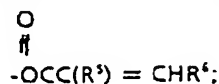
m+nは10以上であり、

Xはハロゲン部分である、請求項4記載の方法。

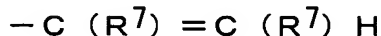
6. 反応混合物が、式X-F（式中、Xは、各々独立に、アリール、ヒドロキシで置換したアリール、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル部分、又はベンゾシクロブテンであり、R¹は、各々独立に、C₃-12アルキル、C₆-10アリール、C₄-16ヒドロカルビルカルボニルオキシ又は(C₉-16アリール)トリアルキルシロキシである）

の化合物をさらに含む、請求項4記載の方法。

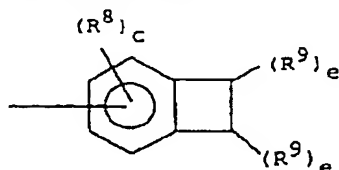
7. アクリレートもしくはメタクリレートエステルが下式



で表され、エテニル部分が下式



で表され、ベンゾシクロブテンが下式



(上式中、 R^5 は、各々独立に、水素又は C_{1-4} アルキルであり、

R^6 は、各々独立に、水素、 C_{1-20} ヒドロカルビル又は C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

R^7 は、各々独立に、水素、 C_{1-20} ヒドロカルビル又は C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

R^8 は、各々独立に、 C_{1-20} アルキル、 C_{1-20} アルコキシ、 C_{1-20} アルキルチオ、 C_{6-20} アリール、 C_{6-20} アリールオキシ、 C_{6-20} アリールチオ、 C_{7-20} アラルコキシ、 C_{7-20} アルカリールオキシ、 C_{7-20} アルカリールチオ、 C_{7-20} アラルキル、 C_{7-20} アラルキルチオ、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、又は C_{1-20} ジアルキルアミノであり、

R^9 は、各々独立に、シアノ、カルボキシレート、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ、ニトロ、ハロ、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルホニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルスルフィニル、 C_{1-20} アルキル、アミド、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシであり、

b は、各々独立に、0～3の整数であり、

c は、各々独立に、0～3の整数であり、そして

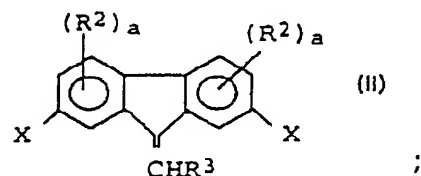
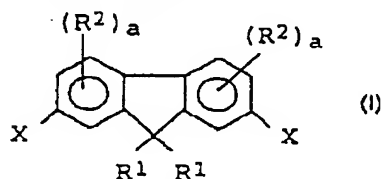
e は、各々独立に、0～2の数である、請求項6記載の方法。

8. 式X-Fのハロ芳香族化合物に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモ

ル比が0.5 : 1 ~ 50 : 1 であり、二価ニッケル塩がハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の0.01 ~ 20モルパーセントの量存在し、亜鉛粉末がハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の100 ~ 300 モルパーセントの量存在し、トリアリールホスフィンがハロ芳香族化合物と2,7-ジハロフルオレンの量の10 ~ 50モルパーセントの量存在し、そして反応を促進することのできる化合物の量が二価塩の100 ~ 150 モルパーセントである、請求項7記載

の方法。

9. 下式 I 又は II



(上式中、 R^1 は、各々独立に、 C_1 -20ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1以上含む C_1 -20ヒドロカルビルであり、又は2つの R^1 はフルオレン環の9位の炭素と共に、 C_5 -20環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含む C_4 -20環構造を形成してもよく、

R^2 は、各々独立に、 C_1 -20ヒドロカルビル、 C_1 -20ヒドロカルビルオキシ、 C_1 -20チオエーテル、 C_1 -20ヒドロカルビルカルボニルオキシ、又はシアノであり、

R^3 は、 C_1 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を1以上含む C_3 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、 C_6 -20アリール、 C_7 -20アルキル置換アリール部分であり、 C_1 -20脂肪族もしくは環式脂肪族環を1以上含む C_3 -20脂肪族は、ジ(C_1 -20アルキル)アミノ、 C_1 -20ヒドロカルビルオキシ、トリ(C_1 -10アルキル)シロキシもしくは C_1 -20ヒドロカルビルで置換していてもよく、

aは、各々独立に、0 ~ 1の数であり、そして

Xはハロゲン部分である)

で表される置換フルオレン。

10. aが0である、請求項9記載の置換フルオレン。

【発明の詳細な説明】

2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマー

本発明は、9位において置換された新規な2,7-ジハロフルオレン及びそのような9-置換2,7-ジハロフルオレンの製造方法に関する。本発明はまた、2,7-アリール-9-置換フルオレン及びこれより製造された9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関する。本発明はさらに、そのようなフルオレン、オリゴマー及びポリマーの製造方法に関する。本発明はまた、そのようなフルオレン、オリゴマー及びポリマーより製造されたフィルム及びコーティング、並びにそのようなフィルム及びコーティングの製造方法に関する。

9位においてアルキル基により置換されたフルオレンのポリマー及びオリゴマーは、FukudaらのJapanese Journal of Applied Physics, Vol. 28, pp. L1433-L1435 (1989)に報告されている。そのようなポリマーは発光ダイオードの製造における発光材料として有効であることが記載されている。これらのポリマーは、適当なフルオレンモノマーを大過剰の酸化性金属塩、例えば塩化第二鉄により数日間処理する、Kovacic 法により製造された。その構造はポリ(フルオレン-2,7'-ジイル)と表されている。最近の文献において、FuKudaは、用いた方法が重合の間かなりの架橋及び誤った架橋(mislinking)反応を起こしたことを開示している。FukudaらのJournal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 31, pp. 2465-2471 (1993)を参照されたい。Brown らのJournal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 24, pp. 255-267 (1989)には、多くの化学物質の存在はKovacic 法の反応条件を阻害し、特に多

くの多核構造が得られることが開示されている。さらに、酸化重合は位置特異的(regiospecific)ではなく、他の位置、例えば3,5'-及び3,6'-位におけるフルオレンのカップリングがしばしば起こる。さらに、2以上の他のフルオレン分子がフルオレン分子に結合する結果として分枝が起こり、製造工程の間に架橋するであろう三官能性物質を形成する可能性がある。そのような副生成物の存在は、重合度の低い低分子量オリゴマー及びポリマーを与える。さらに、そのような物質は高い多分散性及び低いガラス転移温度を示す。そのような問題は、フィルム

形成性を悪化させ、許容されない機械特性及び低い耐熱性のようなフィルムの特性を悪化させる。さらに、酸化カップリング工程はとても遅い。

一態様において、本発明は、9位に置換基を有する新規2,7-ジハロフルオレンに関する。一実施態様において、フルオレンは9位において、C₁₋₂₀ヒドロカルビル部分又はS、N、O、もしくはSiのヘテロ原子を1以上含むC₁₋₂₀ヒドロカルビル部分より選ばれる2つの部分で置換されている。他の実施態様において、フルオレンは9位において、C₄₋₂₀環構造体、S、NもしくはOのヘテロ原子を1以上含むC₄₋₂₀環構造体、ヒドロカルビリデン部分、又はさらに置換されているヒドロカルビリデン部分により置換されている。9位がヒドロカルビリデン部分により置換されている実施態様において、9位における炭素に結合しているヒドロカルビリデン部分の炭素はそのような炭素に二重結合している。

第二の態様において、本発明は、上記化合物の2,7-フルオレニルオリゴマー及びポリマー、並びにその架橋した誘導体に関する。

他の実施態様において、本発明は、末端2-及び7'-位において水素又はハロゲンを末端基とする9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーに関し、このオリゴマー及びポリマーは10,000以上の重量平

均分子量及び3.0以下の多分散度を有する。

本発明のポリマー及びオリゴマーは、誤って形成された多核構造体又は2-及び7'-位以外の位置における結合を多く含まない。フルオレン多核環は、2,7-アリール-9-置換フルオレンもしくは9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの特性、又は使用しようとする用途のためのそのような材料のその後の加工に悪影響を与えない置換基により、3、4、5又は6位においてさらに置換されてもよい。

本発明の他の実施態様は、2,7-アリール-9-置換フルオレン並びに9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの製造方法を含む。この方法は、2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーが製造される条件において、極性溶媒中、触媒量の二価ニッケル塩、少なくとも理論量の亜鉛粉末及びトリヒドロカルビルホスフィンの存在下において、1以上の2,7-ジハ

ロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族化合物と接触させることを含み、この芳香族基は架橋もしくは鎖延長することができる反応性基又はトリアルキルシロキシ部分でさらに置換されている。末端2-及び7'-位において水素もしくはハロゲンで停止されている9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、ハロ芳香族化合物の不存在下において上記の方法により製造される。

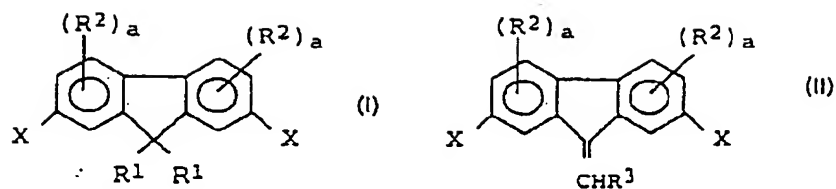
他の実施態様において、本発明は、2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを含むフィルムもしくはコーティングを含む。そのようなフィルムは、この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを含む組成物を基材に塗布し、この塗布された組成物をフィルムが形成される条件に付すことにより製造される。

さらに、この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオ

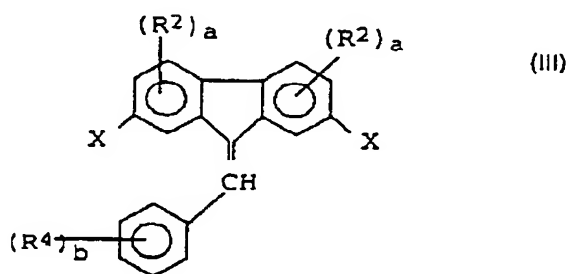
レンオリゴマーもしくはポリマーは、上記のコーティングもしくはフィルムを製造するために用いられる組成物を製造するため、B段階にされ、一部架橋され、もしくは鎖延長されてもよい。

この2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは蛍光、高いガラス転移温度又は液晶特性を示し、耐熱性及び耐溶剤性の高いフィルムの製造を促進する。この9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは低い多分散を示す。所望により、分子量の高い2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーをベースとするポリマーを製造することができる。高分子発光ダイオードに、好ましくは発光層として用いてよいフィルムもしくはコーティングを製造するためにこの2,7-アリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーを用いてよい。さらに、そのようなフィルムもしくはコーティングは、電子デバイスにおける保護層として又は様々な蛍光コーティングとして用いてよい。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、好ましい実施態様において、下式Iで示され、2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビリデニルフルオレンは、好ましい実施態様において、下式IIで示される。

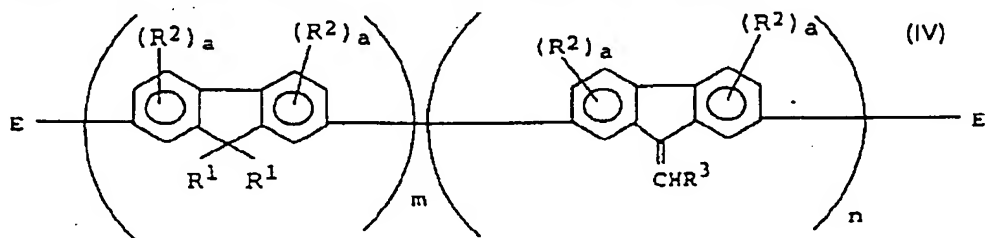


好ましい実施態様において、2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビリデニルフルオレンは、下式IIIで表される2,7-ジハロ-9-ベンジリデニルフルオレンである。



本発明の化合物は通常固体の結晶質物質である。通常、この化合物は0℃～300℃の融点を有する。ここでヒドロカルビリデンとは、フルオレン環の9位に二重結合により結合したヒドロカルビル部分を意味する。

好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、下式IVで表される。



上式中、実質的にすべてのモノマーユニットは2-及び7-炭素原子により末端部分もしくは他のモノマーユニットに結合している。

式IVにおいて、Eはハロゲン、水素、又は所望により連鎖もしくは架橋することのできる反応性基で置換したアリール基、又はトリアルキルシロキシ基である。この連鎖もしくは架橋することのできる反応性基とは、他の同じ基もしくは他の基と反応して架橋を形成しオリゴマーもしくはポリマーを形成することができる基を意味す

る。好ましくは、この反応性基はヒドロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル部分又は芳香族環の1つに縮合したシクロブテン部分である。Eは好ましくはハロゲン、アリール、又は連鎖延長もしくは架橋することができる反応性基で置換したアリール、又はトリアルキルシロキシ部分である。Eはさらに好ましくは、アリール、連鎖延長もしくは架橋することができる反応性基で置換したアリール、又はトリアルキルシロキシである。Eは最も好ましくは、フェノール、シアノ置換フェニル又はベンジルシクロブテン部分である。

R^1 は各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル又はS、N、O、PもしくはSiのヘテロ原子を1個以上含む C_{1-20} ヒドロカルビルであり、又は2つの R^1 はフルオレンの9炭素と共に C_{3-20} 構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1個以上含む C_{2-30} 環構造を形成してもよい。好ましくは、 R^1 は C_{1-12} アルキル、 C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリール、 C_{4-16} ヒドロカルビルカルボニルオキシカルボキシルート又は(C_{9-16} アリール)トリアルキルシロキシ部分である。2つの R^1 がフルオレン環の9位の炭素原子と共に環構造を形成する場合、形成された環構造は好ましくは C_{5-20} 直鎖もしくは分枝鎖環構造又はS、NもしくはOのヘテロ原子を1個以上含む C_{1-20} 直鎖もしくは分枝鎖環構造であり、さらにより好ましくは C_{5-10} 脂肪族環又はSもしくはNを1個以上含む C_{4-10} 脂肪族環であり、最も好ましくは C_{5-10} シクロアルキル又は酸素を含む C_{4-10} シクロアルキルである。

R^2 は各々独立に、 C_{1-20} ヒドロカルビル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、 C_{1-20} チオエーテル、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシカルボニル、 C_{1-20} ヒドロカルビルカルボニルオキシ又はシアノである

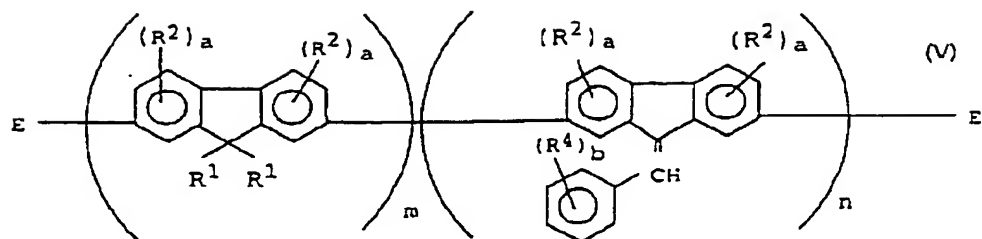
。 R^2 は好ましくは C_{1-12} アルキル、 C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリール、 C_{1-10} アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシ、 C_{1-12} アルコキシカルボニル、 C_{6-10} アリールオキシカルボニルもしくはアルキル置換アリールオキシカルボニル、 C_{1-12} アルコキシ、 C_{1-12} アルキルカルボニルオキシ、

C₆₋₁₀アリールカルボニルオキシもしくはアルキル置換アリールカルボニルオキシ、シアノ、チオシアノ、C₆₋₁₂チオアリール、又はC₁₋₂₀アルキルチオ、又はヒドロキシである。さらに好ましくは、R²はC₁₋₄アルコキシ、フェノキシ、C₁₋₄アルキル、フェニル、又はシアノである。

R³は各々独立に、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、又はジ(C₁₋₂₀アリル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルで置換したC₁₋₂₀ヒドロカルビル、又はトリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシである。R³は好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を1個以上含むC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、C₆₋₂₀アリール、又はC₇₋₂₀アルキル置換したアリール部分(所望によりジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビル、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ部分で置換していてもよい)である。R³はより好ましくはC₃₋₁₀脂肪族、環式脂肪族部分を1個以上含むC₃₋₁₀脂肪族、フェニル、ジ(C₁₋₁₂アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシ、C₆₋₁₀アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシで置換したフェニル、C₁₋₁₀アルキルもしくはC₆₋₁₀アリールもしくはアルキル置換したアリール、又はトリ(C₁₋₄アルキル)シロキシである。さらにより好ましくは、R³はフェニル、又はジ(C₁₋₆アルキル)アミノ、C₁₋₁₀アルコキシもしくはC₁₋₁₀アルキルで置換したフェニルである。

他の実施態様において、R³は好ましくはC₁₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、環式脂肪族環を含むC₃₋₂₀直鎖もしくは分枝鎖脂肪族、C₆₋₂₀アリール、又はジ(C₁₋₂₀アルキル)アミノ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ、トリ(C₁₋₁₀アルキル)シロキシもしくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルでさらに置換していてもよいC₇₋₂₀アルキル置換アリールである。mは各々独立に1~100の数である。nは各々独立に0~100の数である。n+mは少なくとも10である。Xは塩素もしくは臭素であるが、好ましくは臭素である。

好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは下式Vで表される。

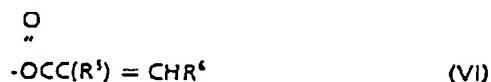


上式中、 R^1 、 R^2 、 a 、 m 及び n は上記規定と同じである。 R^4 は各々独立にジ（ C_{1-20} アルキル）アミノ、 C_{1-20} ヒドロカルビルオキシ、トリ（ C_{1-10} アルキル）シロキシ又は C_{1-20} ヒドロカルビルである。 b は各々独立に0～3の数であり、好ましくは2以下であり、最も好ましくは1以下である。

R^4 は好ましくはジ（ C_{1-12} アルキル）アミノ、 C_{1-10} アルコキシ、 C_{6-10} アリールオキシもしくはアルキル置換アリールオキシ、トリ（ C_{1-4} アルキル）シロキシ、 C_{1-10} アルキル、又は C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリールである。さらにより好ましくは、 R^4 はジ（ C_{1-6} アルキル）アミノ、 C_{1-10} アルコキシ又はC

1-10アルキルである。他の好ましい実施態様において、好ましくは C_{1-10} アルキル、 C_{6-10} アリール又は C_{7-10} アルキルアリールであり、より好ましくは C_{1-10} アルキルである。好ましくは、 b は0～2であり、最も好ましくは b は1である。

好ましい実施態様において、末端2-及び7'-又は7'-位（末端部位）におけるアリール部分はアクリレート及びメタクリレート反応性基、好ましくは下式VIの基を有する。



好ましくは、 R^5 は水素又は C_{1-4} アルキルであり、より好ましくは水素又はメチルである。 R^6 は好ましくは水素、 C_{1-20} ヒドロカルビル又は C_{1-20} ヒドロカルビルオキシである。より好ましくは、 R^6 は水素、又は C_{1-20} ヒドロカルビルである。さらにより好ましくは、 R^6 は水素、 C_{1-20} アルキル又は C_{6-10} アリールもしくはアルキル置換アリールである。さらにより好ましくは、 R^6 は水素、

C₁₋₄アルキル又はフェニルである。最も好ましくは、R⁶は水素である。

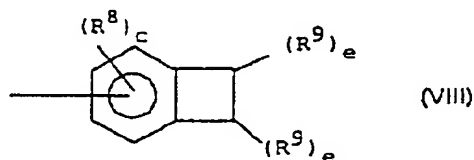
他の好ましい実施態様において、末端部位におけるエテニル及びアリール部分は下式VIIで表される。



上式中、R⁷は各々独立に、水素、C₁₋₂₀ヒドロカルビル又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシである。好ましくは、R⁷は水素、C₁₋₁₀アルキル、C₆₋₁₀アリールもしくはアルキル置換アリール、又はC₁₋₂₀アルコキシである。好ましくは、R⁷は水素、C₁₋₄アルキル、フェニル又はC₁₋₄アルコキシである。

一実施態様において、Eは好ましくは下式で表されるベンゾシク

ロブテン部分である。

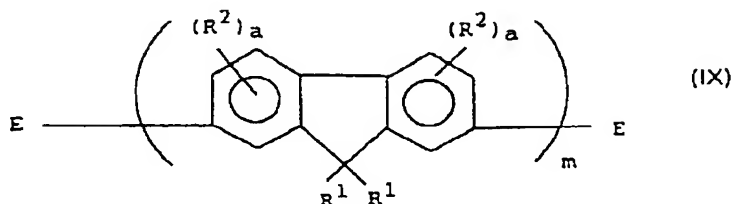


上式中、R⁸は好ましくはC₁₋₂₀アルキル、C₁₋₂₀アルコキシ、C₁₋₂₀アルキルチオ、C₆₋₂₀アリール、C₆₋₂₀アリールオキシ、C₆₋₂₀アリールチオ、C₇₋₂₀アラルコキシ、C₇₋₂₀アルカリールオキシ、C₇₋₂₀アルカリールチオ、C₇₋₂₀アラルキル、C₇₋₂₀アラルコキシ、又はC₇₋₂₀アラルキルチオである。R⁹は好ましくはシアノ、カルボキシレート、C₁₋₂₀ヒドロカルビルカルボニルオキシ、ニトロ、ハロ、C₁₋₂₀ヒドロカルビルスルホニル、C₁₋₂₀ヒドロカルビルスルフィニル、C₁₋₂₀アルキル、アミド又はC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシである。R⁹より好ましくはC₁₋₂₀ヒドロカルビルオキシ又はシアノである。cは0~3の整数である。好ましくはcは0~1であり、最も好ましくは0である。好ましくはeは0又は1である。

ここで2,7-アリール-9-置換フルオレンは、m又はnの一方が1であり、他方が0である化合物を意味する。

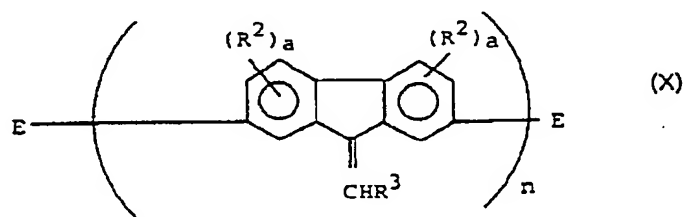
1つの好ましい実施態様において、本発明は下式IXで表される2,7-アリール-9,9-ジヒドロカルビル-もしくはシクロヒドロカルビジイルフルオレン及び9,9-

ジヒドロカルビルー もしくはシクロヒドロカルビジイルフルオレンオリゴマー及びポリマーを含む。



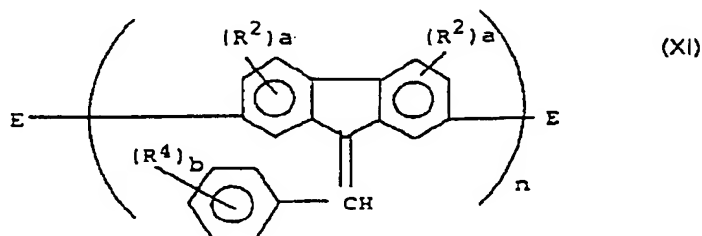
上式中、E、R¹、R²、a及びmは上記規定と同じである。

他の実施態様において、本発明は好ましくは下式Xで表される2,7-アリール-9-ヒドロカルビリデニルフルオレン及び9-ヒドロカルビリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーを含む。



上式中、E、R²、R³、a及びnは上記規定と同じであり、nは少なくとも1である。

1つの好ましい実施態様において、2,7-アリール-9-ヒドロカルビリデニルフルオレン及び9-ヒドロカルビリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーは下式XIで表される2,7-アリール-9-ベンジリデニルフルオレン及び9-ベンジリデニルフルオレンオリゴマー及びポリマーである。



上式中、E、R²、R³、a、b及びnは上記規定と同じであり、nは少なくとも1である。

ここで2,7-アリール-9-置換フルオレンとは、mもしくはnが1である式IX、

XもしくはXIで表される化合物を意味する。また、9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーとは、mもしくはnが1より大きい式IX、XもしくはXIで表される化合物及びm及びnが共に1以上である式IX及びVで表される化合物を意味する。

本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは、希釈溶液中もしくは固体状態において強力な光ルミネセンスを示す。そのような材料を300～700 ナノメートルの波長の光にあてた場合、この材料は400～800 ナノメートルの領域の波長の光を放出する。より好ましくは、そのような材料は350～400 ナノメートルの波長の光を吸収し、400～650 ナノメートルの領域の波長の光を放出する。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは通常の有機溶媒に容易に溶解する。これは従来の方法により薄フィルムもしくはコーティングに加工することができる。このフィルムは硬化すると、通常の有機溶媒に対する耐性及び高い耐熱性を示す。一般的に、このフルオレンオリゴマー及びポリマーは液晶性である。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは架橋して、100℃以上、より好ましくは150℃以上において耐溶剤性の耐熱性フィルムを形成することができる。好ましくは、そのような架橋は350℃以下、より好ましくは300℃以下、最も好ましくは250℃以下において起こる。本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは100℃以上、より好ましくは150℃以上において安定である。この安定とは、このモノマー又はオリゴマーが示した温度以下において架橋しないもしくは重合反応を受けないことを意味する。

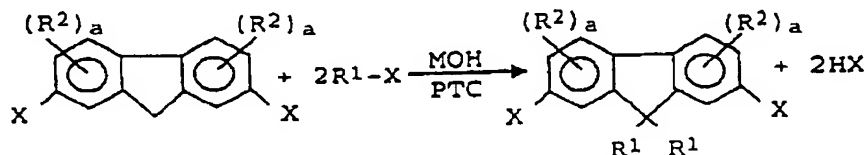
本発明のフルオレン及びフルオレンオリゴマーもしくはポリマーは好ましくは1000ドルトン以上、より好ましくは5000ドルトン以上、さらにより好ましくは10,000ドルトン以上、なお好ましくは15,000ドルトン以上、最も好ましくは20,000ドルトン以上、そして好ましくは1,000,000ドルトン以下、より好ましくは500,000ドルトン以下、最も好ましくは100,000ドルトン以下の重量平均分子量を有する。分子量はポリスチレン標準を用いるゲル透過クロマトグラフ

ィーにより測定する。

好ましくは、9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーは5以下、より好ましくは4以下、さらにより好ましくは3以下、なお好ましくは2.5以下、最も好ましくは2.0以下の多分散(Mw/Mn)を示す。

本明細書において「ヒドロカルビル」とは、特に示さない限り水素及び炭素のみを含む有機部分を意味し、芳香族、脂肪族、環式脂肪族、並びに脂肪族、環式脂肪族及び芳香族部分を2以上含む部分を含む。

2,7-ジハロ-9,9-ジヒドロカルビルフルオレンは、2,7-ジハロフルオレンを少なくとも2モルのヒドロカルビルハリドと、相間移動触媒及び水酸化アルカリ金属の存在下において反応させることにより製造することができる。この方法の1つの態様は反応式1で示される。



反 応 式 1

上式中、R¹、R²、X及びaは上記の規定と同じであり、Mはアルカリ金属であり、PTCは相間移動触媒である。

好ましいヒドロカルビルハリドはC₃-12アルキルハリド及びC₆-10アリールもしくはアルカリアルハリドである。より好ましくはC₃-12アルキルハリドである。

ヒドロカルビルハリドは2,7-ジハロフルオレンと、2,7-ジハロ-9,9-ジヒドロカルビルフルオレンが高収率で形成されるモル比で接触される。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルハリドのモル比は2:1もしくはそれ以上であり、より好まし

くは2.2:1以上であり、さらにより好ましくは3:1以上である。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルハリドのモル比は6:1以下であり、より好ましくは5:1以下であり、最も好ましくは4:1以下である。

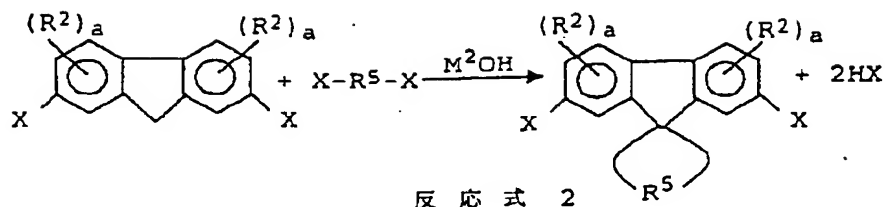
この方法は、ヒドロカルビルハリドもしくはヒドロカルビルジハリドと2,7-ジハロフルオレンとの反応を十分に促進する量の水酸化アルカリ金属の存在下において行われる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対して2当量以上、より好ましくは3当量以上の水酸化アルカリ金属が用いられる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンの当量に対して20当量以下、より好ましくは8当量以下、最も好ましくは4当量以下の水酸化アルカリ金属が用いられる。好ましい有効な水酸化アルカリ金属は、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムであり、水酸化ナトリウムが最も好ましい。

この方法は相間移動触媒を用いる界面プロセスである。当該分野において周知のあらゆる相間移動触媒を用いることができる。ヒドロカルビルハリドもしくはヒドロカルビルジハリドと2,7-ジハロフルオレンとの反応を十分に促進する量の相間移動触媒が用いられる。好ましい相間移動触媒は、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、ポリエチレングリコール及びクラウンエーテルを含む。より好ましい相間移動触媒は4級アンモニウム塩である。相間移動触媒として有効な好ましい4級アンモニウム塩の例は、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド及びテトラブチルアンモニウムブロミドを含む。相間移動触媒は好ましくは、2,7-ジハロフルオレン1モルに対して0.0001モル以上、より好ましくは0.001モル以上、さらにより好ましくは0.01モル以上の量で用いられる。好ましくは、2,7-ジハロフルオレン1モルに対して0.2モル以下、より好ましくは0.15モル以下、さらによ

り好ましくは0.02モル以下の触媒が用いられる。

2,7-ジハロ-9,9-シクロヒドロカルビジイルフルオレンは、1モルの2,7-ジハロフルオレンを1モルのヒドロカルビルジハリドと、触媒量のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの存在下において接触させることにより製造することができる。

この方法は反応式2で示される。



上式中、 R^2 、 X 及び a は上記規定と同じであり、 M^2 はテトラアルキルアンモニウム部分である。 R^5 は C_4 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族二価部分又は S 、 N もしくは O を含むヘテロ原子を1以上含む C_3 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族二価部分である。

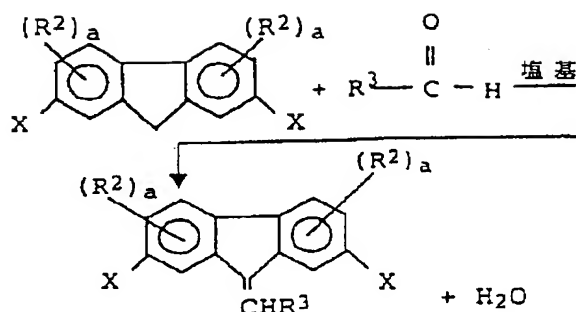
好ましいヒドロカルビルジハリドは、 C_4 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族ジハリド又は S 、 N もしくは O を含むヘテロ原子を1以上含む C_3 -20直鎖もしくは分枝鎖脂肪族ジハリドである。より好ましいヒドロカルビルジハリドは C_4 -20脂肪族ジハリド又は S もしくは O を1以上含む C_3 -10脂肪族ジハリドである。さらにより好ましいヒドロカルビルジハリドは C_3 -10アルキルジハリド及び C_3 -10アルキルエーテルジハリド（酸素を含む C_3 -10アルキルジハリド）である。 R^5 はより好ましくは C_4 -10脂肪族二価部分又は S もしくは O を1以上含む C_3 -10脂肪族二価部分である。 R^5 はさらにより好ましくは二価 C_4 -10アルキル及び C_3 -10アルキルエーテル（酸素を含む C_3 -10アルキル）である。好ましくは、ヒドロカルビルハリドがこの方法において用いられる。

本発明の9-置換2,7-ジハロインデニルフルオレンは、触媒としての塩基の存在下においてヒドロカルビルアルデヒドもしくは置換ヒドロカルビルアルデヒドの反応により製造することができる。好ましくは、このアルデヒドは下式で表される。



上式中、 R^3 は上記規定と同じである。より好ましい実施態様において、ヒドロカルビル部分はフェニル、置換フェニル、 C_3 -10脂肪族部分、又は C_5 -10環式脂肪族部分であり、アルデヒドはベンズアルデヒド、置換ベンズアルデヒド、 C_3 -10脂肪族アルデヒド又は C_5 -10環式脂肪族アルデヒドである。この反応は反応式

3で示される。



反応式 3

上式中、X、 R^2 、 R^3 及びaは上記規定と同じである。

2,7-ジハロフルオレンは十分な量のヒドロカルビルアルデヒドと反応され、ヒドロカルビリデン置換2,7-ジハロフルオレンを高収率で形成する。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルアルデヒドのモル比は1.0 以上、より好ましくは1.5 以上、

さらにより好ましくは2 以上である。好ましくは、2,7-ジハロフルオレンに対するヒドロカルビルアルデヒドのモル比は6 以下、より好ましくは3 以下、最も好ましくは2 以下である。

2,7-ジハロ-9,9-ビスC₄₋₁₆ヒドロカルビルカルボニルオキシ置換2,7-ジハロフルオレンは、米国特許第 3,641,115号に記載されているように、アルキルアクリレート及びアルキルメタクリレートへの2,7-ジハロフルオレンの塩基触媒化付加により製造することができる。

2,7-ジハロC₉₋₁₆アリール（トリアルキルシロキシ）置換フルオレンは以下の方法により製造することができる。メタンスルホン酸と3-メルカプトプロピオン酸の混合物中で2,7-ジハロフルオレンをフェノールと反応させて2,7-ジハロ-9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンを与え、次いでこれを塩基の存在下においてトリアルキルシリルクロリドにより処理して2,7-ジハロ-9,9-ビス-(4-トリアルキルシロキシフェニル)フルオレンを与える。2,7-ジハロフルオレンはt-ブチルアルコール中において、塩基、例えばカリウムt-ブトキシドの存在下

において酸素により2,7-ジハロフルオレンを酸化することによって製造することができる。この方法の条件は、Young, " Novel Carbon Catalysts: Oxidation in Basis Solution," J. Organic Chemistry, Vol. 58, p. 3754 (1958)に記載されている。また、2,7-ジハロフルオレンは、HodgkinsonらのJ. Chem. Soc., Vol. 43, pp. 163-172 (1983)に記載の方法によって酢酸中で酸化クロム (CrO_3) と接触させることにより2,7-ジハロフルオレンに酸化することができる。2,7-ジハロフルオレンは30~100 重量パーセントのメタンスルホン酸及び2~10重量パーセントのメルカプトプロピオン酸の存在下において3~10当量のフェノールと接触される。この反応は好ましくは20°C~50°Cの温度において行われる。4-ヒ

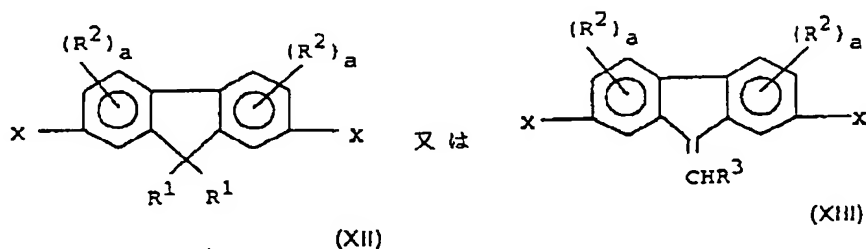
ドロキシフェニルジハロフルオレンはトリアルキルクロリドとの反応の前に従来の方法により回収される。

2,7-ジハロ-9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンは2.2~3.0 当量のトリアルキルシリルクロリドと、3.0~6.0 当量の塩基の存在下において接触される。この反応は好ましくは20°C~40°Cの温度において行われる。この反応はジメチルホルムアミドとジメチルアセトアミドの溶媒中で行われる。イミダゾールが好ましい塩基である。2,7-ジハロ-9,9-ビス(4-トリアルキルシロキシ)フルオレンは従来の方法により回収することができる。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは適当な合成法により、3-, 4-, 5-及び/又は6-位においてさらに置換してもよい。好ましくは、3-, 4-, 5-及び/又は6-位は9-位における置換の前に置換される。多くの場合、9-位における置換を行った後に3-, 4-, 5-及び/又は6-位において置換を行うと、9-位において望ましくない置換がおこるのである。

本発明の2,7-アリール-9-置換フルオレンは、ニッケル(0価)触媒又はアリールハライドの脱ハロゲンカップリングに適した触媒の存在下において1以上の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族化合物と接触させることにより製造される。末端2-及び7'-位において水素又はハロゲンを有する9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、アリールハライドをカップリングするに適した方法において2,7-ジハロ-9-置換フルオレンを互いにカップリングすることにより製造さ

れる。ニッケル（0価）触媒は、リガンドとして作用することのできる材料及び所望によりこの反応を促進することのできる材料の存在下において二価ニッケル塩を還元剤と接触させることにより現場で製造することができる。好ましくは、この2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは下式XII又はXIIIで表される。

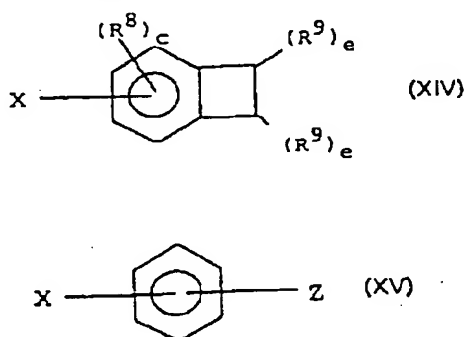


上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び a は上記の規定と同じであり、 X はハロゲン部分である。式XII及びXIIIにおいて、 X は好ましくは臭素又は塩素である。

2,7-ジハロ-9-置換フルオレン及び2,7-ジハロ-9-ヒドロカルビリデニルフルオレンは、以下に記載の方法により市販入手可能な2,7-ジハロフルオレンより製造される。

2,7-アリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーの製造に用いられるハロ芳香族化合物は、環上においてハロゲンで置換した芳香族化合物を含み、架橋もしくは連鎖延長することのできる部分でさらに置換されていてもよい。好ましくは、そのような化合物は式X-Fで表され、この X は前記規定と同じであり、 F はアリール部分又は架橋もしくは連鎖延長することのできる部分又はトリアルキルシロキシ部分で置換したアリール部分である。

好ましくは、このハロ芳香族化合物は下式XIV又はXVで表される。

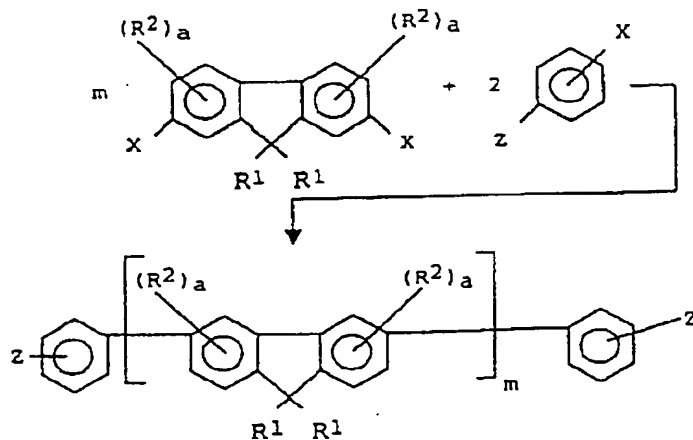


上式中、Zはトリアルキルシロキシ、グリシジルエーテル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、エテニル、エチニル、マレイミドもしくはトリフルオロビニルエーテル部分、ナジミド、又はヒドロキシである。好ましくは、Zはトリアルキルシロキシ部分、エテニル、エチニル、マレイミド又はトリフルオロビニルエーテル部分である。より好ましくは、Zはトリアルキルシロキシ部分である。

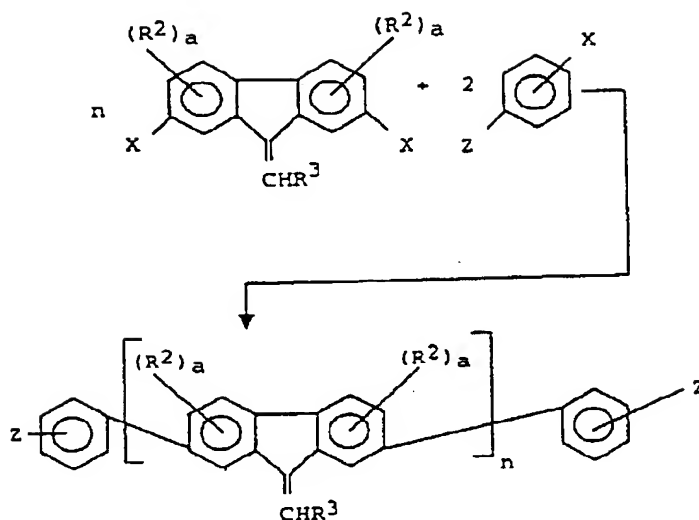
1つの好ましい実施態様において、ハロ芳香族化合物は式XIVで表されるハロゲン置換ベンゾシクロブテン部分である。

本発明の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、フィルム形成に用いることのできるオリゴマーの製造において有効である。そのようなフィルムは高分子発光ダイオードに用いることができる。好ましくは、そのようなフィルムは発光層として用いられる。2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのオリゴマーは、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンをハロ芳香族、例えばハロベンゼンと反応させ、さらに反応性末端基、例えばエテニル、エチニル、マレイミド、ナジミド、トリフルオロビニルエーテル又はシクロブテン環で置換することにより製造される。この反応は、反応体の比によりオリゴマー度を調節することができるニッケル-亜鉛カップリング反応を用いて行われる。

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマーもしくはポリマーの製造は以下の反応式4及び5で示される。



反応式 4



反応式 5

2,7-ジハロ-9-置換フルオレン及びハロ芳香族化合物は、所望のオリゴマー度又は重合度に依存して、広範囲の比で接触させることができる。好ましくは、ハロ芳香族に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモル比は1:2もしくはそれ以上、好ましくは1:1もしくはそれ以上、より好ましくは2:1もしくはそれ以上である。好ましくは、この比は50:1以下、より好ましくは25:1以下である。

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン (n が1である場合)を製造することが望ましい場合、ハロ芳香族化合物に対する2,7-ジハロ-9-置換フルオレンのモル比は1:2である。オリゴマー又はポリマー ($m+n$ が1より大きい場合)が望ましい場合、ハロ芳香族化合物に対してより高い比の2,7-ジハロ-9-置換フルオレンが用いられる。

好ましい実施態様において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンとハロ芳香族化合物との反応は、ColonらのJournal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol.28, p.367 (1990)、及びColonらのJournal of Organic Chemistry, Vol.51, p.2627 (1986)に記載されている方法に従って行われる。

得られる2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは従来の方法によって回収される。好ましい方法は、非溶媒を用いる濾過及び沈澱を含む。また、他の実施態様において、2,7-ジアリール-9-置換

フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーは、Ioyda らのBulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 63, p. 80 (1990) に記載の方法によって製造することもできる。この方法は上記の方法と同様である。特に、触媒はニッケルハイドロトリフェニルホスフィン錯体として導入される二価ニッケル塩である。この反応はアセトン、ジメチ

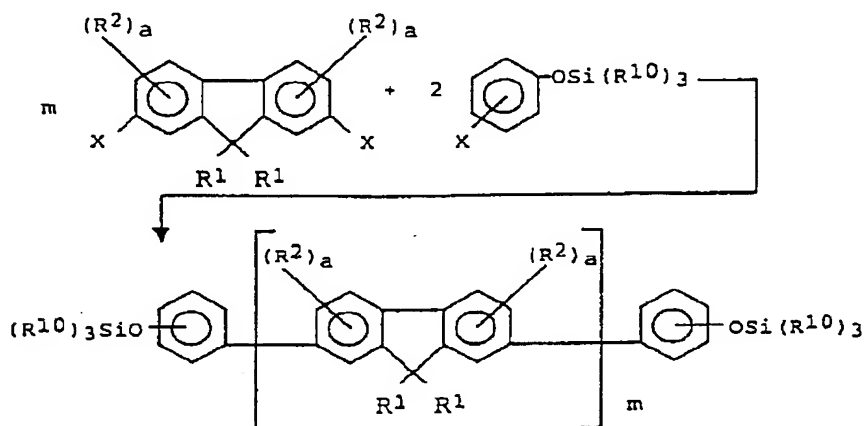
ルホルムアミド、テトラヒドロフラン及びアセトニトリルを含む種々の溶媒中で行うことができる。この反応は10モルパーセントの有機溶解性沃化物、例えば沃化テトラエチルアンモニウムの添加によって促進される。そのような反応は20℃～100℃の温度において1～24時間行われる。

他の実施態様において、オリゴマー及びポリマーは、YamamotoのProgress in Polymer Science, Vol. 17, p. 1153 (1992) に記載の方法によって製造することができる。この方法において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンはニッケル(1,5-シクロオクタジエン)錯体の形態の少なくとも理論量のニッケル触媒及びリガンドとしての少なくとも理論量の1,5-シクロオクタジエンと、溶媒、例えばテトラヒドロフラン中で接触される。この反応は好ましくは70℃以上で2日間以上行われる。他の実施態様において、本発明の化合物は、Miyaura らのSynthetic Communication, Vol. 11, p. 513 (1981) 及びWallowらのAmerican Chemical Society Polymer Preprint Vol. 34, (1), p. 1009 (1993) に記載の方法によって製造することができる。この方法において、2,7-ジハロ-9-置換フルオレンは、2,7-ジチオもしくは2,7-ジグリニャール-9-置換フルオレンをトリアルキルボレートと反応させることによって対応する二硼素酸に転化される。次いでこの二硼素酸は、触媒量のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム及び水性塩基の存在下、70℃以上で10～100時間、負活性溶媒、例えばトルエン及びエタノール中で2,7-ジハロフルオレンと反応される。

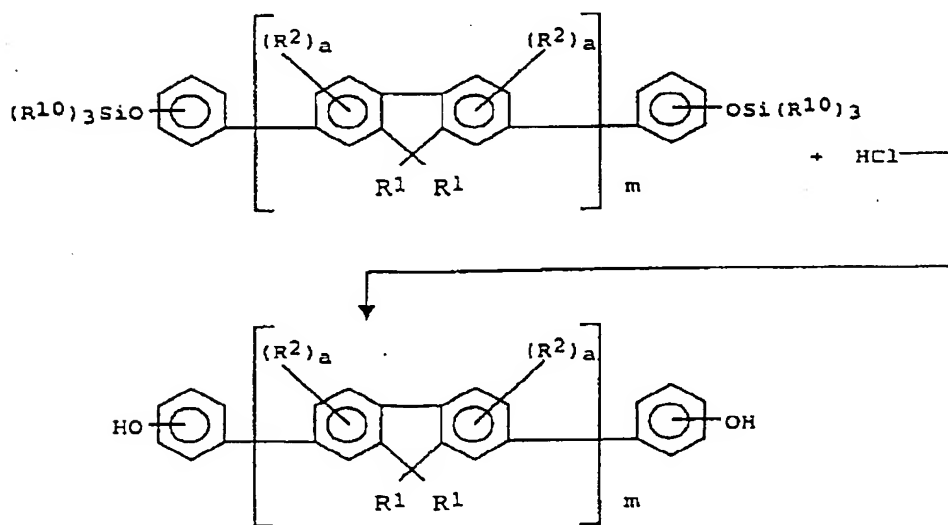
2,7-アリール-9-置換フルオレン又は2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーのアリール部分上の反応性部分がトリアルキルシロキシ部分であるような実施態様において、このトリアルキルシロキシ部分は、有機溶媒中で濃厚な酸、例えば塩酸と

接触させることによってヒドロキシ部分に転化させることができる。

他の実施態様において、ハロフェニルトリアルキルシロキエーテルを2,7-ジハロ-9-置換フルオレンと反応させてフェニルトリアルキルシロキシ部分を含む末端基を有するオリゴマーを製造するために同じ反応方法を用いることができる。この反応法は、 R^{10} が C_1 -20アルキル部分、好ましくは C_1 -4アルキル部分である反応式3で示される。トリアルキルシロキシ部分は得られる生成物をテトラヒドロフラン及び濃塩酸中で還流することによってヒドロキシ部分に転化することができる。この反応法を反応式6及び7で示す。

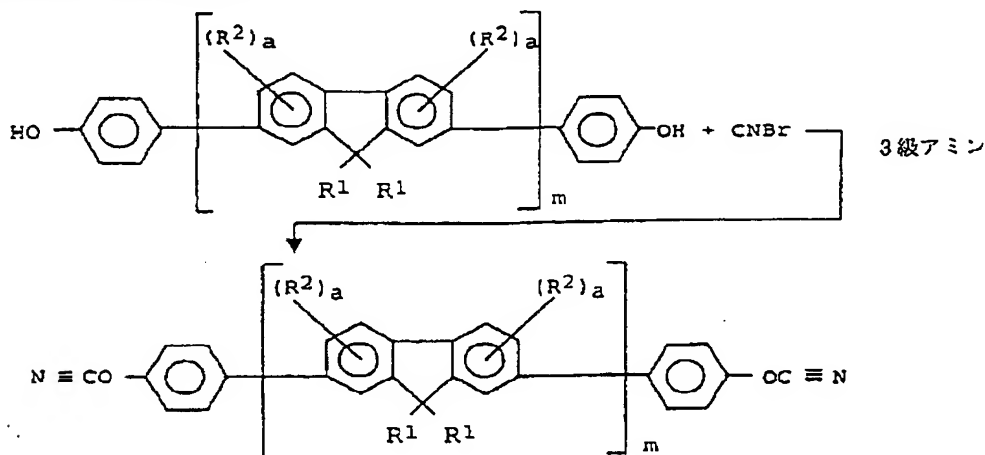


反応式 6



反応式 7

2,7'-アリール置換基のヒドロキシ部分は周知のシアン化反応によりシアネート部分に転化することができる。例えば、米国特許第 4,478,270号、MartinのOrganic Synthesis, Vol.61, p.35 及びHandbook of Preparative Inorganic Chemistry, p.1662(1963), Academic Press, New Yorkを参照されたい。この反応法は反応式 8 で示される。



反 応 式 8

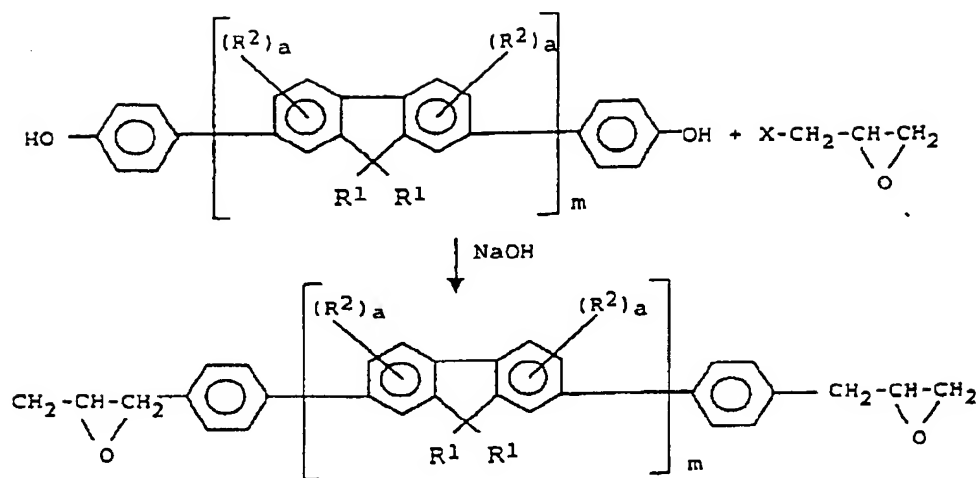
1つの好ましい実施態様において、2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは、3級アミンの存在下、0℃以下の温度で、ヒドロキシ部分がシアネート部分で置換されるような条件において、塩素化炭化水素又は2級もしくは3級アルコールに溶解されたシアノゲンハリドと接触される。好ましくは、この接触は希釈塩基、例えばアルカリもしくはアルカリ土類金属水酸化物、アルカリもしくはアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリもしくはアルカリ土類金属炭酸水素塩、又は3級アミンの存在下において行われる。好ましい塩基は3級アミンであり、脂肪族3級アミンが最も好ましい。この方法は好ましくは0℃以下で行われ、-10℃以下の温度が最も

好ましい。この方法は不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。シアン化された2,7-アリール-9-置換フルオレン又は2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは、反応溶液を希釈塩基で洗浄して過剰のシアノゲンクロリド

を除去することにより回収することができる。この反応溶液は、その後、ヒドロクロリド副生成物及び塩基から形成された塩をすべて除去するために水で洗浄される。次いでこの反応溶液は希酸と接触され、存在するすべての塩基を中和する。その後、この反応溶液を再び水と接触させて他の不純物をすべて除去し、乾燥剤を用いてこの溶液を乾燥することによってシアニ化された2,7-アリール-9-置換フルオレン及び2,7'-アリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを回収する。

反応式6、7及び8に示す反応は、9-ヒドロカルビリデニル-2,7-ジハロフルオレンより出発して行ってもよい。

他の実施態様において、2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーのヒドロキシ部分は周知の方法によってグリシジルエーテル部分に転化することができる。そのようなグリシジルエーテルは好ましくは2,7-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレン又は2,7'-ヒドロキシアリール-9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマー、末端にクロロヒドリン基を有するアリール部分を形成する条件においてエピハロヒドリンと接触させることにより製造される。このクロロヒドリン基は水酸化ナトリウムと接触させることによって脱ハロゲン化水素され、エポキシもしくはグリシジル環を形成する。そのような方法は、Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville(1967)に記載されている。この方法を反応式9で示す。



反応式 9

2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー及びポリマーはコーティング及びフィルム形成において有効である。このコーティング及びフィルムは、高分子発光ダイオードにおける発光層、電子デバイス用の保護コーティング及び蛍光コーティングとして有効である。このコーティングもしくはフィルムの厚さは用途によって異なる。通常、その厚さは0.01~200 ミクロンである。このコーティングを蛍光コーティングとして用いる実施態様においては、このコーティングもしくはフィルムの厚さは50~200 ミクロンである。このコーティングを電子保護層として用いる実施態様においては、このコーティングの厚さは5~20ミクロンである。このコーティングを高分子発光ダイオードに用いる実施態様においては、形成される層の厚さは0.05~2 ミクロンである。本発明の化合物及びそのオリゴマーもしくはポリマーはピンホールのない又は欠陥のないフィルムを形成する。そのようなフィルムは、スピンコーティング、スプレーコーティング、浸漬コーティング及びローラーコーティング等の周知の方法によって製造することが

る。そのようなコーティングは、組成物を基材に塗布し、この塗布された組成物をフィルムが形成される条件に付すことを含む方法によって製造される。フィルムを形成する条件は塗布法及びアリール部分の反応性末端基によって異なる。好ましい実施態様において、基材に塗布される組成物は有機溶媒に溶解された2,7-

ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含む。好ましい溶媒は脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン及びエーテルである。この溶媒は極性が比較的低いことが好ましい。好ましくは、この溶液は0.1～10重量パーセントの2,7-ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含む。薄コーティングのためには、この組成物は0.5～5.0重量パーセントの2,7-ジアリール-9-置換フルオレン又は9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーを含むことが好ましい。この組成物は、次いで所望の方法により適当な基材に塗布され、溶媒が蒸発される。残留溶媒は真空及び／又は加熱によって除去してもよい。溶媒が低沸点である場合、低い溶液濃度、例えば0.1～2パーセントが望ましい。溶媒が高沸点である場合、高濃度、例えば3～10パーセントが望ましい。溶媒を除去した後、必要によりこのコーティングを必要な条件に付してフィルムを硬化させ、耐溶剤性及び耐熱性の高いフィルムを形成する。このフィルムは好ましくは厚さが実質的に均一であり、ピンホールを実質的に含まない。好ましくは、このフィルムは100℃以上、より好ましくは150℃以上、最も好ましくは200℃以上の温度に付されると硬化する。好ましくは、このフィルムは300℃以下の温度で硬化される。

フィルムの製造において、組成物はさらにフィルムの硬化を開始するもしくは促進するに適した触媒を含んでいてもよい。そのような触媒は当該分野において周知であり、例えばエチレン系不飽和を

有する材料に対しては、遊離基触媒を用いることができる。末端基としてグリシジルエーテルを有する部分に対しては、尿素又はイミダゾールを用いることができる。グリシジルエーテルアリール末端部分を有するフルオレンからフィルムを製造する場合、そのような材料は架橋を促進する周知の硬化剤と反応させてもよい。好ましい硬化剤は、無水テトラヒドロフタル酸、無水ナド酸及び無水マレイン酸である。

他の実施態様において、2,7-ジアリール-9-置換フルオレン及び9-置換フルオレンオリゴマー又はポリマーは一部硬化させてもよい。これはB段階として知られている。そのような実施態様において、フルオレン及びそのオリゴマー又はポ

リマーは、反応性材料の一部が硬化しかつ反応性材料の一部が硬化しないような条件に付される。これは通常そのような樹脂の取扱性を向上させ、フィルムの製造を促進するために用いられる。そのような段階材料は、その後前記のような手段によってコーティングを製造するために用いることができる。好ましくは、反応性部分の50パーセント以下が反応される。

以下の実施例は単なる説明であって、本発明の範囲を制限するものではない。特に示さない限り、部及びパーセントはすべて重量基準である。

実施例 1-2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン

窒素雰囲気において2,7-ジクロロフルオレン(43g、0.183 モル)及び120mL のジメチルスルホキシド(DMSO)の攪拌した混合物に、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド(2.3g、0.01モル)及び60mLの水酸化ナトリウムの50重量パーセント水溶液を加えた。2-エチルヘキシルブロミド(85g、0.44モル)を加え、この混合物を2時間

攪拌した。この反応は発熱であり、2-エチルヘキシルブロミドを添加後、5分で温度が80°Cに達し、次いで2時間のうちに30°Cに低下した。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりサンプルを分析すると、2,7-ジクロロフルオレンが完全に消失し、新たな生成物の形成が示された。水(200mL)及びジエチルエーテル(250mL)を反応混合物に加え、15分間攪拌し、層が分離した。有機層を飽和NaCl水溶液及び水で洗浄し、乾燥させ(MgSO₄)、蒸発させてエーテルを除去した。残留物を分画真空蒸留することにより、透明な液体として2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(沸点200 °C/1 mmHg)を得た(79g、収率94パーセント)。HPLC分析により、この生成物は純度99パーセントであることが示され、プロトン磁気スペクトル(PMR)分析により、表題の構造と一致した。

実施例 2-9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブロモフルオレン

2,7-ジブロモフルオレン(32.4g、0.1モル)、n-ブチルブロミド(75g、0.55モル)、テトラ-n-ブチルアンモニウムクロリド(1.5g)及び50パーセントNaOH水溶液を80°Cにおいて1時間激しく攪拌した。この反応混合物を室温まで冷却し、エーテルで抽出した。このエーテル抽出液を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾

燥させた。溶媒を除去すると、黄色の固体が得られ、これを400mLのエタノールから再結晶化させると、無色の結晶として9,9-ジ-n-ブチル-2,7-ジブロモフルオレンが得られた(42g、収率96パーセント、融点120.5℃～121.5℃)。HPLC分析により、この生成物は純度99.5パーセントであり、プロトン及びカーボン-13 NMRにより、表題の構造と一致した。

実施例 3-2,7-ジブromo-9,9-((2-メトキシカルボニル)エチル)フルオレン

冷却器、磁気攪拌棒、ストッパー及びゴム製隔壁を備えた500mL

の三口丸底フラスコに2,7-ジブロモフルオレン(70.0g、0.216 モル)及びメチルアクリレート(166.0g、1.9モル)を加えた。この攪拌混合物にベンジルトリメチルアンモニウムメトキシド(3.3mL、40重量パーセント溶液)をシリンジにより滴加した。数滴添加後に発熱が観察され、温度は60℃まで上昇した。添加終了後、反応体をさらに15分間攪拌した。

減圧下において過剰のメチルアクリレートを蒸留した。室温に冷却後に粗生成物が固化し、これをヘキセンで洗浄し、濾過した。この粗固体をメタノールから再結晶させ、白色の結晶を得た(79.0g、収率90パーセント)。

実施例 4-2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン

実施例 1 の方法により2,7-ジブロモフルオレン及び2-エチルヘキシルブロミドより製造した2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレンを、粗生成物をシリカゲルのカラムに通してヘキサンで流出させた後、収率93パーセントで淡黄色のシロップとして得た。カーボン及びプロトン磁気スペクトルは表題の構造と一致することが見出された。

実施例 5-2,7-ジクロロ-9,9-ジ(3-メチル-1-ブチル)フルオレン

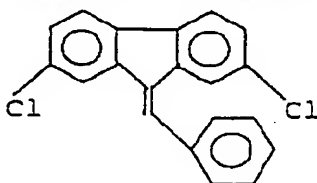
実施例 1 の方法に従って、2,7-ジクロロフルオレン及び1-ブromo-3-メチルブテンより収率90パーセントで無色の結晶(ペンタンから再結晶した)として2,7-ジクロロ-9,9-ジ(3-メチル-1-ブチル)フルオレンを製造した(融点116℃～117.5℃)。スペクトルデータは表題の構造と一致し、HPLC分析により純度が99パーセント以上であることが示された。

実施例 6-2,7-ジクロロ-9,9-ジ(1-ヘキシル)フルオレン

実施例 1 の方法に従って、2,7-ジクロロフルオレン及び1-ブロモ

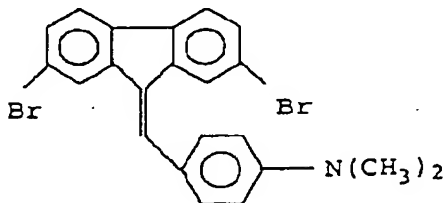
ヘキセンより収率91パーセントで無色の結晶（ヘキセンから再結晶した）として2,7-ジクロロ-9,9-ジ(1-ヘキシル)フルオレンを製造した（融点66°C~67°C）。HPLC分析によりこのサンプルの純度が99パーセント以上であり、スペクトルデータは表題の構造と一致した。

実施例 7-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン



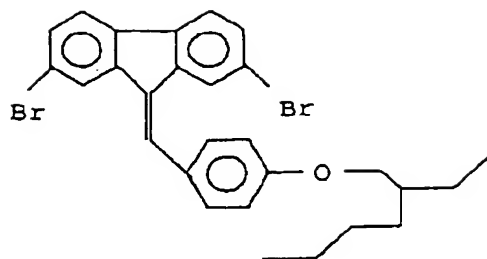
窒素雰囲気において0°Cで30mLのピロリジン中の2,7-ジクロロフルオレン(6.4 g、27ミリモル)の攪拌した懸濁液に6mLのメタノール中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの1M溶液を加えた。25mLのピリジン中のベンズアルデヒド(3.4g、32ミリモル)の溶液を10分かけて加え、オレンジ色の混合物を周囲温度において2時間攪拌した。この混合物を300mLの氷-水に注ぎ、3時間攪拌し、黄色の固体を濾過してn-ヘプタンから再結晶させ、黄色の針結晶として2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン（融点87°C~88°C）を得た(7.8g、89.6パーセント)。PMR 分析により、表題の構造と一致した。

実施例 8-2,7-ジブロモ-9-(4-ジメチルアミノ-ベンジリデニル)フルオレン



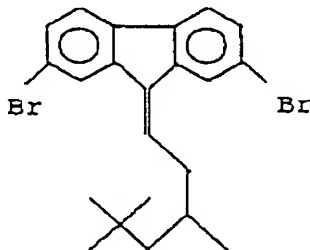
実施例 1 の方法を用い、オレンジ色の粉末として収率87.7パーセントで2,7-ジブロモ-9-(4-ジメチルアミノベンジリデニル)フルオレンを製造した（融点214°C~216°C（トルエンから再結晶した））。PMR 分析は表題の構造と一致した。

実施例 9-2,7-ジブロモ-9-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンジリデニル)フルオレン



実施例 1 の方法を用いて 2, 7-ジブロモ-9-フルオレン及び 4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンズアルデヒドより 2, 7-ジブロモ-9-(4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンジリデニル)フルオレンを製造し、収率 77 パーセントで黄色の固体を得た (融点 $68^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$)。PMR 分析は表題の構造と一致した。

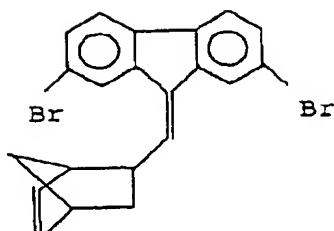
実施例 10-2, 7-ジブロモ-9-(3, 5, 5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレン



窒素雰囲気において -15°C で 2, 7-ジブロモフルオレン (14g、40 ミリモル) 及びピリジン (40mL) の攪拌した混合物に 8 mL のメタノール

中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの 1 M 溶液を加えた。ピリジン中の 3, 5, 5-トリメチルヘキサノール (7.6g、53 ミリモル) の溶液を滴加し、この反応混合物を室温において一晩攪拌した。この混合物を 600mL の氷-水に注ぎ、1 時間攪拌し、淡黄色の固体を単離し、エタノールから再結晶させて淡黄色の粉末として表題の化合物を得た (融点 $108^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 、11.6g、64.7 パーセント)。PMR 分析は表題の構造と一致した。

実施例 11-2, 7-ジブロモ-9-(5-ノルボルン-2-エニリデニル)フルオレン

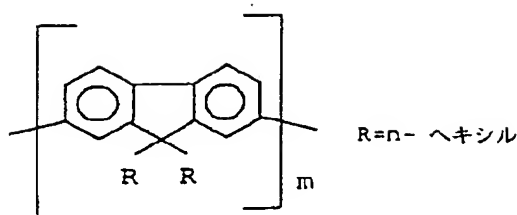


実施例10の方法に従って、2,7-ジブロモフルオレン及び5-ノルボルネン-2-カルボキシアルデヒドより表題の化合物を製造した。この化合物をエーテルで抽出し、エーテルを除去することにより褐色の固体を得た。これをn-ヘキサンより再結晶させ、褐色の結晶として表題の化合物を得た（融点118 °C~120 °C、収率62パーセント）。PMR 分析及びHPLCはこの表題の化合物がエキソ及びエンド異性体の1 : 1混合物として得られたことを示した。

実施例12-ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレニル-2,7'-ジイル)

乾燥した重合反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(4.03g、10.0ミリモル)、ニッケルクロリド-2,2'-ビピリジン錯体(Ni 錯体)(43mg、0.15ミリモル)、亜鉛だすと(1.96g、30ミリモル)及びトリフェニルホスフィン(TPP)(1.31g、5ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素を数回満たし、最後にアルゴン

を満たした。乾燥ジメチルアセトアミド(DMAc)(10mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、80°Cの油浴で加熱した。4時間後、固体ポリマーケーキが形成し、油浴温度を90°Cに高めた。5.75時間後、10mLの乾燥トルエンを加え、攪拌し、加熱を続けた。トルエンを10mLずつ、6.5時間及び7.3時間において2回加えた。トルエンを最後に添加後、加熱及び攪拌を3.5時間続けた。この混合物を150mLのクロロホルムに注ぎ、濾過した。濾液中のクロロホルムはロータリーエバポレーターにより除去し、残留物をアセトンと攪拌した。得られた大きな黄色の粒子を真空オーブン内で70°Cで18時間乾燥した。終了は3.10g、93.9パーセントであった。このポリマーは以下の構造を有していた。



インヘレント粘度は0.57dL/gであった。ゲル透過クロマトグラフィーによりMw 39,630 ドルトン、Mn 16,020 ドルトンであり、多分散度が2.47であることが示された。重合度mは48であった。5℃/minにおける示差走査熱量計(DSC)分析により、193℃及び249℃を中心とする2つの発熱転移点が見られ、これは液晶であることを示している。ガラス転移点は示されなかった。

比較のため、同じ化学組成とされるFukudaのポリマーは6.8の多分散度、14のポリスチレンに対する重合度、55℃のガラス転移温度を有し、結晶性は有していなかった。

実施例13—ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)

溶媒がN-シクロヘキシルピロリジノン(20mL)であることを除き、

生成物を精製し、単離した。終了は3.30g、100パーセントであった。インヘレント粘度は0.54dL/gであった。

実施例14—ポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)

乾燥重合反応器にニッケルクロリド(52mg、0.4ミリモル)、2,2'-ビピリジン(62.4mg、0.4ミリモル)、亜鉛ダスト(5.76g、88ミリモル)、及びTPP(3.76g、14.0ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素を数回満たし、最後にアルゴンで満たした。乾燥DMAc(5mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、90℃の油浴で15分間加熱して活性Ni(0)触媒を発生させた。17mLの乾燥DMAc中の2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(8.06g、20.0ミリモル)の脱気した溶液をシリンジで2回にわけて加え、重合を4.5時間行った。単離したポリマーは0.35dL/gのインヘレント粘度を有していた。

このポリマーの薄フィルムをガラススライド上で熔融させ、交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡で観察した。200℃以上で強力な複屈折が観察され、これ

は、DSC 分析によって示唆されているように、このポリマーが結晶から液晶に転移したことを示している。

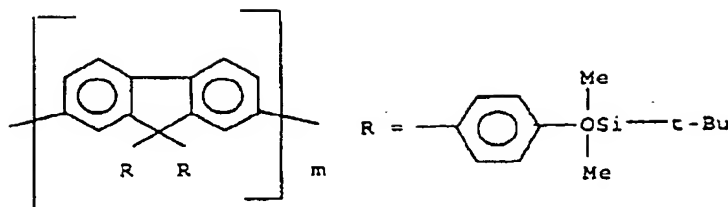
実施例15ーポリ(9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン-2,7'-ジイル)の光ルミネセンス

実施例14で製造したポリマーの希釈クロロホルム溶液を石英プレート上にスピコートして密な均一なフィルムを得た。381nm における励起によって光ルミネセンスを得た。放出された光は強力な青色であり424nm でメジャーな最大を、そして445nm 及び475nm でマイナーな最大を示した。Fukudaにより報告されたスペクトルは495nm を中心とするブロードなピークからなっており、425nm でとてもマイナーなピークを示した。このスペクトルの差は、Fukudaのポリマーが本発明のポリマーと実質的に異なっていることを示している

。

実施例16ーポリ(9,9-ジ-(4-t-ブチルジメチルシロキシフェニル)フルオレン-2,7'-ジイル)

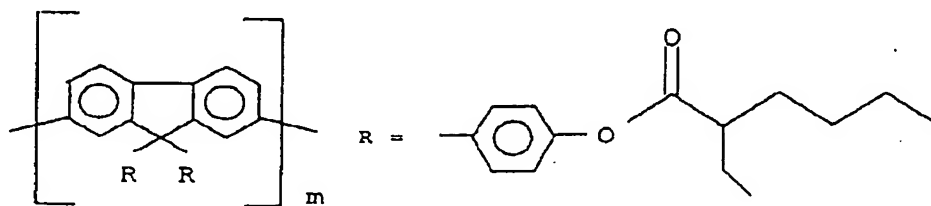
反応器にニッケルクロリド(27mg、0.2ミリモル)、2,2'-ビピリジン(34mg、0.22ミリモル)、亜鉛ダスト(1.5g、23ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、アルゴンで数回満たした。乾燥DMAc(30mL)を加え、反応器の内容物を攪拌し、70℃の油浴で1時間加熱して活性触媒を発生させた。2,7-ジブromo-9,9-ジ-(4-t-ブチルジメチルシロキシフェニル)フルオレン(7.36g、10.0ミリモル)を加え、23時間重合を行った。固体をテトラヒドロフラン(THF)に懸濁し、このスラリーを濾過して無機物質を除去した。このTHF溶液をロータリーエバポレーターでストリップし、残留物をエーテルで抽出した。黄色の粒状固体としてエーテル不溶性ポリマーが得られ、これは0.28dL/gのインヘレント粘度を有していた。ゲル透過クロマトグラフィー分析によってMw 31,120 ドルトン、Mn 20,970 ドルトン、そして1.48の多分散度が示された。このポリマーは以下の構造を有していた。



実施例17ーポリ(9,9-ジ(4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)フェニル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器にTPP(2.62g、10ミリモル)、2,7-ジブromo-9,9-ジ(4-(2-エチルヘキサノイルオキシ)フェニル)フルオレン(8.9g、11.7ミリモル)、沃化カリウム(0.22g、1.3ミリモル)、DMAc(29mL)

及びトルエン(10mL)を入れた。トルエンとの共沸混合物として少量の水を蒸発させた。反応器を70℃の油浴中で加熱し、アルゴン雰囲気で攪拌し、これにニッケルクロリド(26mg、0.2ミリモル)及び亜鉛ダスト(2.0g、30ミリモル)を加えた。20時間後、さらにニッケルクロリド(20mg)を加え、この混合物をさらに24時間反応させた。この溶液を濾過して無機物質を除去し、濾液を300mLのエーテルと混合した。濾過し、エーテルで1回以上洗浄し、真空オーブン内で70℃で一晩乾燥することにより、黄色の粒子として生成物が得られた。このポリマーは0.37dL/gのインヘレント粘度、Mw 36,280 ドルトン、Mn 20,700 ドルトン、1.75の多分散度を有していた。このポリマーの構造は以下の通りである。



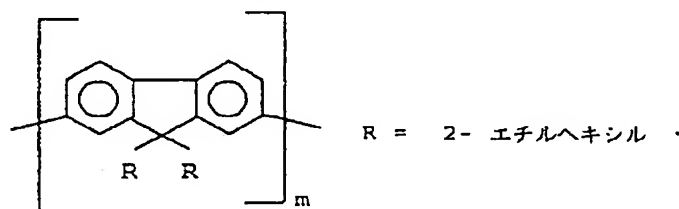
この得られたポリマーのTHF中の溶液は、389nmにおいて広範な吸収最大を示し、50,000のモル吸光係数、及び417、439及び473nmにおける光ルミネセンスピークを示した。

実施例18ーポリ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(2.75g、5ミリモル)、亜鉛ダスト(0.98g、15ミリモル)、NiCl₂-ビピリジン錯体(21.5mg、0.

075 ミリモル) 及びTPP (0.66g、2.5ミリモル)を入れた。反応器を排気し、窒素で数回満たした。N-シクロヘキシルピロリジノン(3mL)を加え、内容物を窒素雰囲気にお

いて80℃油浴において攪拌した。22時間後、油浴の温度を90℃に高め、合計31時間重合を行った。反応混合物をクロロホルムと混合し、濾過した。濾液を濃縮し、メタノールと混合して黄色の固体を得た。この固体をトルエン(15mL)に溶解し、シクロヘキサンを用いて短いシリカゲルカラムに通した。シクロヘキサン溶液を濃縮し、メタノールと混合してポリマーを黄色の固体として沈澱させた。インヘレント粘度は0.15dL/gであった。このポリマーの構造は以下の通りであった。

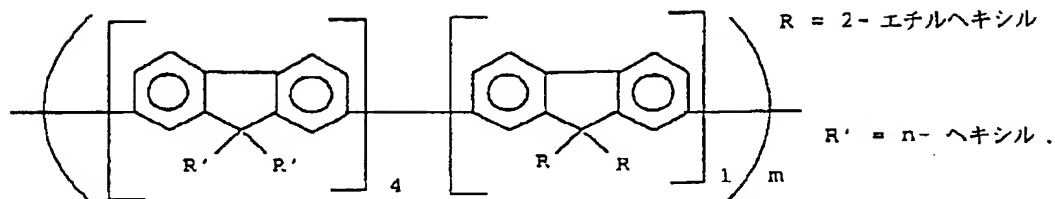


このポリマー少量を顕微鏡スライド上で230℃において熔融させ、ゆっくり室温まで冷却した。その間、交差偏光を観察した。175℃において複屈折が現れた。このフィルムを室温から加熱すると、165℃において等方性に転移し、液晶であることが明らかとなった。

実施例19—コポリマー

反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(0.92g、2ミリモル)、2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(3.2g、8ミリモル)、TPP(1.31g、5.0ミリモル)、NiCl₂-ビピリジン錯体(43mg、0.15ミリモル)及び亜鉛ダスト(1.96g、30ミリモル)を加えた。この反応器を排気し、窒素で数回満たし、次いでDMAc(10mL)を加えた。この混合物を80℃で7時間、そして90℃で15時間攪拌した。この反応混合物をクロロホルムと混合し、濾過した。濾液を濃縮し、コポリマーをアセトン中で沈澱させ、真空オ

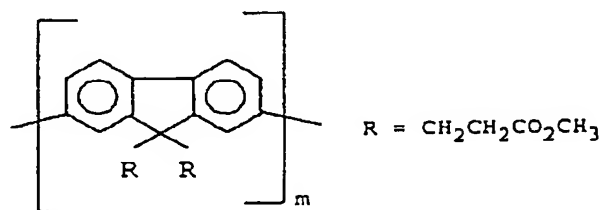
ーブン内で50℃で一晩乾燥した。このコポリマーの構造は以下の通りである。



このコポリマーは0.35dL/gのインヘレント粘度、及びDSC で測定し89°CのT_gを有していた。

実施例20ーポリ(9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン-2,7'-ジイル)

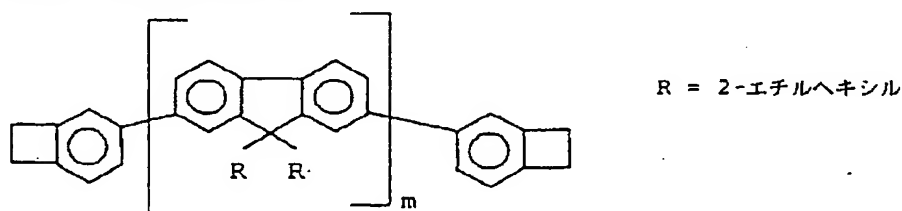
反応器にTPP(2.0g、7.67ミリモル)、亜鉛ダスト(2.02g、30.9ミリモル)及び臭化ニッケル(0.22g、1.0ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素で数回満たした。この反応器にジメチルホルムアミド(DMF)(5mL)を加え、この混合物を40°Cで15分間攪拌した。次いで、あらかじめ窒素でフラッシュしておいたDMF(10mL)中の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン(4.96g、10ミリモル)を加えた。80°Cで48時間重合を行った。この反応混合物をクロロホルムに溶解し、濾過した。クロロホルム層をすいで洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を除去すると、黄色の固体が得られ、これは以下の構造を有していた。



実施例21ーベンゾシクロブテン(BCB)キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(11.0g、20ミリモル)、亜鉛ダスト(3.92g、60.0ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素で数回満たした。この反応器にあらかじめ窒素でフラッシュしておいたDMF(20mL)中の4-bromoベンゾシクロブテン(Br-BCB)(1.10g、6ミリモル)を加えた。内容物を窒素

雰囲気において75℃で24時間攪拌した。この反応混合物を50mLのトルエンに溶解し、濾過し、濾液を水で洗浄した。このトルエン溶液を室温において5mL の70パーセントn-ブチルヒドロペルオキシドと共に一晩攪拌した。過剰のペルオキシドを亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に捨て、トルエン溶液を水で洗浄し、蒸発させて乾燥した。残留物をヘキサンで抽出して所望の生成物をトリフェニルホスフィンオキシドから分離した。ヘキセン溶液をシリカゲルカラムに通し、蒸発させて5.1gの以下の樹脂を得た。



この生成物のプロトンNMR はmが7.4であることを示した。

この材料の薄フィルムを交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡にて観察した。これは強力な複屈折であり、液晶の存在を示している。150℃に加熱するとこの複屈折は消失し、室温に冷却すると再び現れた。

実施例22—BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

5.55g(10.0ミリモル)のフルオレンモノマー、0.54g(3ミリモル)のBr-bcb、1.91g(29.2ミリモル)の亜鉛ダスト、79mg(0.28ミリモル)のニッケル錯体、1.31g(5ミリモル)のTPP及び10mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。この反応は80℃において16.5時間行った。この生成物は、プロトンNMRにより測定したところ、 $m=7.2$ であることを除き、実施例21と同じ構造を有していた。この樹脂の薄フィルムを交差偏光のもとでホットステージ顕微鏡にて観察した。このフィルムは室温において強力な複屈折であり、液晶であることを示している。このフィルムを220℃に30分間、そして250℃に1.5時間加熱すると、不溶性のフィルムが得られ、これはBCB基が実質的に反応し、架橋したポリマーを与えたことを示している。

実施例23—BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-

ジイル

250mL の三口丸底フラスコに塩化ニッケル(0.156g、12ミリモル)、2,2'-ピリジン(0.188g、12ミリモル)、TPP(5.24g、20ミリモル)及び亜鉛ダスト(7.84g、120ミリモル)を窒素雰囲気で入れた。シリンジにより40mLのDMAcを加えた。灰色のスラリーを攪拌し、80℃で15分間加熱し、この際、触媒混合物は赤色に変化した。2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン(21.94g、40ミリモル)、Br-BCB(2.93g、16ミリモル)及び30mLのDMAcの混合物をこの触媒に15分かけて滴加し、この反応混合物を80℃で一晩攪拌した。

この反応混合物を室温に冷却し、200mLのヘキサンで希釈し、珪藻土の層を通して濾過し、この珪藻土をヘキサンで洗浄した(3×

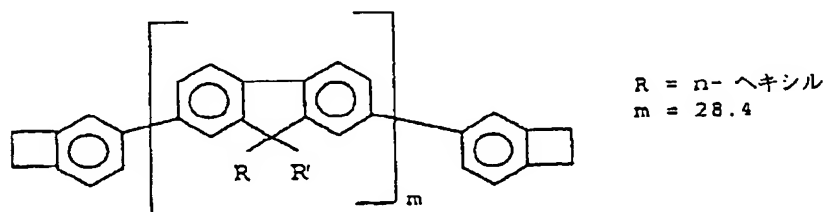
40mL)。この濾液に10mLの70パーセントt-ブチルヒドロペルオキシド溶液を加え、得られた混合物を室温で一晩攪拌し、珪藻土を通して濾過した。この濾液の上部ヘキサン層を回収し、飽和NaCl溶液で洗浄し、水洗し、MgSO₄上で乾燥した。このヘキサン溶液を50mLまで濃縮し、0℃で数時間冷却し、過剰のトリフェニルホスフィンオキシドを沈澱させ、濾液を蒸発させて黄色の半固体(16g、収率93パーセント)を得た。この物質は実施例21と同じ構造(但しm=5.3)であることが見出された。

この物質の固体状態における他の特性は以下の通りである。100℃まで液晶、強UV吸収(λ_{\max} 365nm)、447、473及び511nmでマイナーなピークを有する419nmにおける光ルミネセンス。薄フィルムを200℃で1時間、225℃で1時間、そして250℃で1時間硬化させた。このフィルムのUV吸収は硬化前後で本質的に同じであるが、メジャーな光ルミネセンスピークは512nmにシフトした。

実施例24-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ-n-ヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

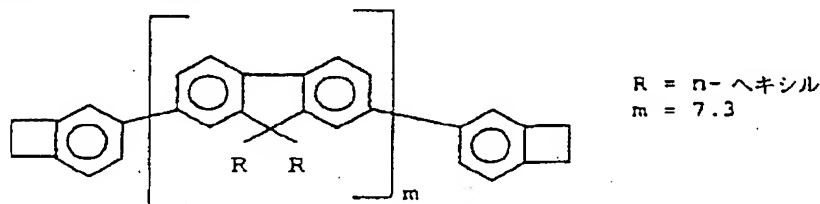
反応器に2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレン(8.1g、20ミリモル)、Br-BCB(1.1g、6ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)、亜鉛ダスト(3.92g、60ミリモル)、TPP(2.62g、20ミリモル)及び30mLのキシレンとDMFの1:4混合物を入れた。この反応混合物を窒素雰囲気において80℃で攪拌した。1.5時間後、さらに10mLの溶媒混合物を加え、20時間攪拌を続けた。生成物混合

物をクロロホルム(100mL)に溶解し、濾過した。真空においてクロロホルムを除去し、残留物をアセトン(600mL)と共に攪拌した。このアセトン不溶性固体を濾過により単離し、真空中60°Cにおいて一晩乾燥し、3.89gの黄色の粒子を得た。これはプロトンNMRにより以下の通りであることが同定された。



この物質の固体フィルムは382nmにおけるUV吸収、及び427、440及び481nmにおける光ルミネセンスを示した。

このアセトン溶液を濃縮し、エタノール(300mL)と混合した。沈澱した固体を単離し、乾燥して2.22gの淡黄色の粒子を得た。これはプロトンNMRにより以下の通りであることが同定された。



この物質の固体フィルムは383nmにおけるUV吸収、及び421、442及び475nmにおける光ルミネセンスを示した。

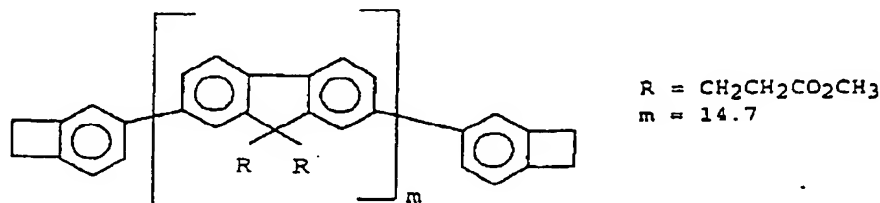
このフィルムを実施例22のようにして硬化させても発光波長はシフトしなかった。両者の物質のDSC分析により、BCBの架橋反応による、予想される発熱が示された。

実施例25-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン-2,7'-ジイル)

反応器に2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン(9.92g、20ミリモル)、ニッケル錯体(172mg、0.6ミリモル)、亜鉛ダスト(2.93g、60ミリモル)及びTPP(2.62g、10ミリモル)を入れた。この反応器を排気し、窒素

で数回満たした。この

反応器にあらかじめ窒素で45分間フラッシュしたDMAc (30mL) 中のBr-BCB (1.46g、8ミリモル) の溶液を加えた。この混合物を80℃で20時間攪拌した。反応生成物をクロロホルム (300mL) で希釈し、濾過した。濾液を濃縮し、エタノール (300mL) で懸濁し、微細な黄色の固体を得た。これを濾過し、メタノールで洗浄した。この生成物を真空中50℃で一晩乾燥した。プロトンNMR 分析によって以下の構造であることが示された。



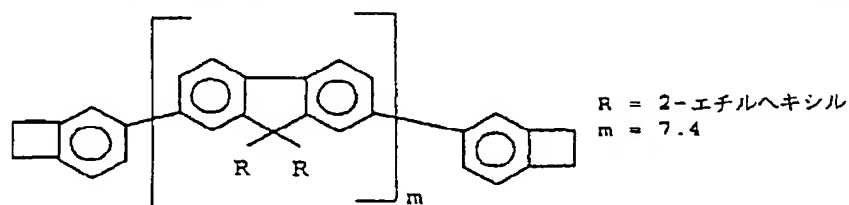
この樹脂は25℃から300℃へ最初のDSC スキャンの間に多くの転移を示した。再スキャンは151℃のT_gを示した。この物質の固体フィルムは368nm におけるUV 吸収並びに431 及び466nm における同じ強度（後者の方がブロードである）の光ルミネセンスを示した。実施例22の方法によって硬化させると、発光ピークが540nm にシフトした。

実施例26-BCB キャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジイル)

37.9g (60ミリモル) の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン、11.8g (180 ミリモル) の亜鉛ダスト、4.4g (24 ミリモル) のBr-BCB、7.8g (30 ミリモル) のTPP、0.52g (1.8 ミリモル) のニッケル錯体及び90mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。80℃で23時間反応させた後、反応器の内容物をトルエンと混合し、塩酸水溶液と攪拌し、過剰の亜鉛を消費させた。このトルエン溶液を水で2回洗浄し、蒸発させて黄色のシロップを得た。これをヘキ

サン (500mL) に溶解し、50mLの70パーセントt-ブチルヒドロペルオキシドと共に一晩攪拌した。亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に攪拌することによって過剰のペルオキシドを破壊させ、このヘキサン溶液を数回水で洗浄した。溶媒を蒸発

させることにより得られた黄色の固体をシリカゲルの短いカラム（直径2インチ、高さ2インチ）に通した。所望の生成物を数リットルのヘキサンで流出させた。合わせたヘキサン溶液を再び蒸発させ、残留物を80mLのトルエンに溶解した。このトルエン溶液を細い流れとして1.2Lの攪拌したメタノールに注いだ。沈澱した固体ケーキを集め、ヘキサンに溶解し、この溶液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。この溶液を蒸発させてオイルを得た。これを90°C、0.5mmHgにおいて揮発物を除去し、以下の構造を有するBCB-キャップオリゴマーを14.8g 得た。



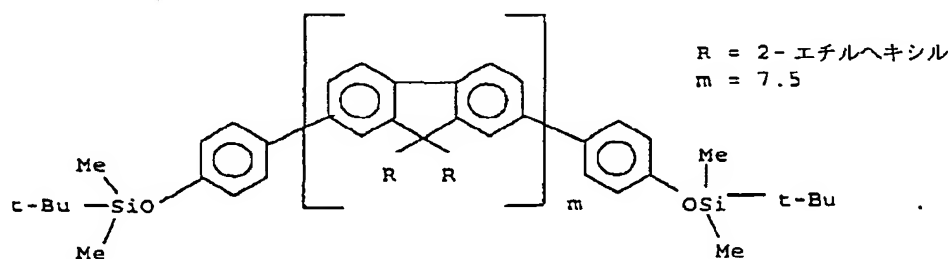
この物質のサンプル1 gを、排気及びアルゴン充填を数回繰り返した丸底フラスコに入れた。次いでこのフラスコを油浴に入れ、150 °Cに加熱し、0.3mmHgに30分間排気した。フラスコにアルゴンを満たした後、油浴の温度を180 °Cに高めた。アルゴン雰囲気においてこの温度でサンプルを24時間加熱し、そして冷却した。DSC 分析によって、BCB 基の44パーセントがB段階の間に反応したことが示された。このB段階樹脂のキシレン溶液を用いて石英ディスク上にスピンコートした。このディスクを窒素雰囲気において25°Cから250 °Cに3 °C/minの速度で加熱し、250 °Cに1時間保持した。これにより、ピンホール及び他の欠陥が本質的にない、光ルミネセンス（

青）の高い、滑らかな、架橋したフィルムが得られた。

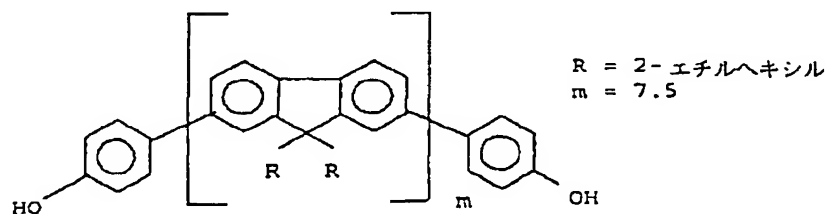
実施例27—ヒドロキシフェニルキャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

19g(30ミリモル)の2,7-ジブromo-9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン、6g(90 ミリモル)の亜鉛ダスト、3.45g(12ミリモル)の4-ブromoフェニル-*tert*-ブチルジメチルシリルエーテル、3.9g(15ミリモル)のTPP、0.26g(0.9 ミリモル)のニッケル錯体及び50mLのDMAcを用いて実施例21を繰り返した。80°Cで21時間反応を行った。反応混合物をトルエン(200mL)で希釈し、フィルターを通して濾過して

未反応の亜鉛を除去した。この濾液からロータリーエバポレーターによりトルエンを除去し、残留物を水と振盪し、ヘキサンで抽出した。このヘキサンを再びフィルターを通して濾過し、濾液を15mLの70パーセント α -ブチルヒドロペルオキシドと共に一晩攪拌した。亜硫酸水素ナトリウムの水溶液と共に攪拌することによって過剰のペルオキシドを破壊させ、この溶液を繰り返し水で洗浄した。濾過によってトリフェニルホスフィンオキシドを除去した。ヘキサンを蒸発させ、さらに120 °C、0.5mmHg において1時間で揮発物を除去し、半固体を得た。これをトルエン(60mL)に溶解し、このトルエン溶液を細い流れとしてメタノールに注いだ。この半固体の沈澱したケーキをヘキサンに溶解した。このヘキサン溶液を乾燥し、ストリップすることによって、10.0g の、強力な光ルミネセンス(青)を示す半固体が得られた。この物質のNMR スペクトルは以下の予想される構造と一致した。



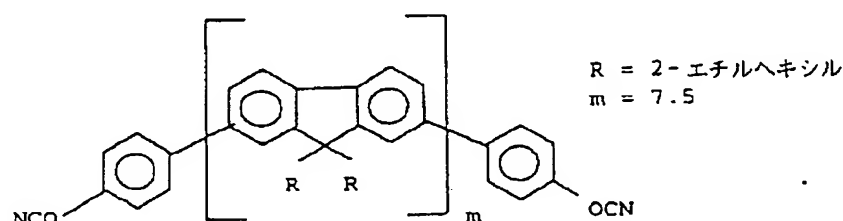
上記物質をテトラヒドロフラン(100mL)と濃塩酸(5mL)の溶液で6時間還流して脱シリル化を行った。この生成物のNMR スペクトルは以下の予想される構造と一致した。



実施例28—シアナトフェニルキャップオリゴ(9,9-ジ(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7'-ジイル)

実施例27からのフェノール性物質(6.5g)をメチレンクロリド(75mL)に溶解し、

反応器中で2.5gのシアノゲンブロミドと混合した。得られた溶液を -20°C に冷却し、これに3mLのトリエチルアミンと10mLのメチレンクロリドの溶液を3分かけて加えた。この混合物を -10°C において1時間攪拌し、次いで希塩酸で洗浄し、無塩硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を除去すると、6.5gの褐色のオイルが得られた。これはシアネート基について予想される赤外吸収バンドを示し、フェノール基に対する吸収バンドは示さなかった。このオイルを短いシリカゲルカラムに通してさらに精製し、強力な光ルミネセンス（青）を示す黄色の半固体が得られた。この物質のNMR スペクトルは以下の予想される構造と一致した。

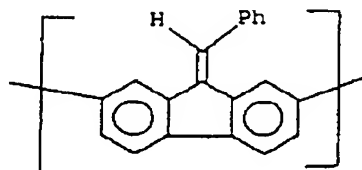


実施例29-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンの重合

磁気攪拌器、ゴム隔壁、並びに真空及び窒素マニホールドに雪像された入口を備えた乾燥反応器にTPP (2.00g、8ミリモル)、亜鉛ダスト (3.02g、31ミリモル)、及びニッケル錯体 (0.26g、1ミリモル) を加えた。この反応器を7回排気及び窒素パージを行い、 40°C に加熱した。1-メチル-2-ピロリジノン (NMP) (10mL) をシリンジで加えた。この反応混合物を約250rpmで攪拌した。数分後、この溶液は赤褐色に変色した。この反応混合物にNMP (7.0mL) 中の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン (3.23g、10ミリモル) の溶液を加えた。これを 80°C において48時間攪拌した。

この反応混合物をアセトン (300mL) に注ぎ、ポリマーを沈澱させた。橙-灰色の沈澱を集め、アセトン ($2 \times 100\text{mL}$) で洗浄した。風乾後、固体を粉末に粉碎し、この粉末を250mLの3NのHClにゆっくり加えた。この混合物を3時間攪拌し、この際、沈澱はオレンジ色であった。この固体を集め、水で洗浄し ($3 \times 100\text{mL}$)、次いで一晩風乾した。次いでこの固体を真空オーブン内で 60°C で一晩乾燥し、2.46g (収率98パーセント) のオレンジ色の粉末を得た。収率及びスペクトルデータに

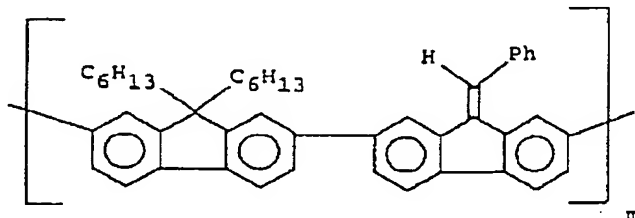
基づき、このポリマーの構造は以下の通りである。



クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたこのポリマーのフィルムは、368nm を中心とする強力なUV吸収及び571nm を中心とするブロードな光ルミネセンスバンドを示した。

実施例30-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンと2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンの共重合(1:1)

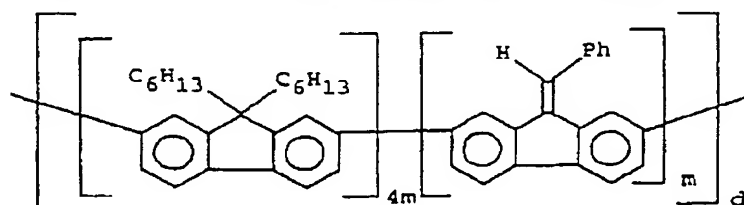
1.62g(5 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン及びDMAc(15.0mL)中の2.02g(5 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物をメチレンクロリド(200mL)に加え、得られた溶液を濾過して未反応の亜鉛を除去した。この濾過した溶液を濃縮後、アセトン(300mL)にゆっくり加えて精製物を沈澱させた。黄色の沈澱を集め、アセトンで洗浄し(3×50mL)、乾燥して1.79gの1:1コポリマーを得た。その構造は以下に示すように変化可能であり、2つのモノマーユニットのブロックからなっている。クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたフィルムは、370nm を中心とする強力なUV吸収並びに417 及び551nm を中心とする光ルミネセンスバンドを示した。このコポリマーは以下の構造で表される。



実施例31-2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレンと2,7'-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンの共重合(1:4)

0.65g(2 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-ベンジリデニルフルオレン及びNMP(15m

L)中の3.23g(8 ミリモル)の2,7'-ジクロロ-9,9-ジ-n-ヘキシルフルオレンを用いて実施例30を繰り返した。この反応混合物を80℃で48時間攪拌し、次いでメチレンクロリド(200mL)に加えた。このメチレンクロリド溶液をフィルターを通して濾過し、亜鉛を除去した。濾過した溶液を濃縮後、アセトン(200mL)にゆっくり加え、1.0gの黄色のポリマーを得た。アセトン溶液を濃縮し、エタノール(200 mL)にゆっくり加えてさらにポリマー(1.3g)を沈澱させた。収率及びスペクトルデータに基づき、このポリマーの構造は以下の通りである。



クロロホルム溶液から石英ディスク上にキャストしたフィルムは、370nm を中心とする強力なUV吸収並びに470 及び522nm を中心とする光ルミネセンスバンドを示した。

実施例32—2,7-ジクロロ-9-(3,5,5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレンの重合

DMF(15mL)中の4.5g(10 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-(3,5,5-トリメチルヘキシリデニル)フルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物を80℃で28時間攪拌した。この反応混合物をアセトン(200mL)に加え、生成物を沈澱させた。この沈澱を集め、風乾し、粉末に粉碎し、次いで3N HClの水溶液(300mL)に加えた。こ

の混合物を3時間攪拌し、亜鉛金属を溶解させた。黄橙色の沈澱を集め、メタノール(3×100mL)及びアセトン(3×100mL)で洗浄し、乾燥して2.5gの生成物を得た。この生成物は熱い1,2-ジクロロベンゼンに可溶であった。融点は306℃であった。

実施例33—2,7-ジクロロ-9-(5-ノルボルネニリド-2-エン)フルオレンの重合

DMF(20mL)中の4.3g(10 ミリモル)の2,7-ジクロロ-9-(5-ノルボルネニリド-2-エン)フルオレンを用いて実施例29を繰り返した。この反応混合物を80℃で26時

間攪拌した。この反応混合物をアセトン(200mL)に加え、生成物を沈澱させた。この沈澱を集め、風乾し、粉末に粉碎し、次いで3N HClの水溶液(300mL)に加えた。この混合物を3時間攪拌し、亜鉛金属を溶解させた。沈澱を集め、メタノール(3×100mL)及びアセトン(3×100mL)で洗浄し、乾燥して3.0gの生成物を得た。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G61/10 C07C25/00 C09K11/06		International Application No. PC1/US 95/12290
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C07C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 702 870 A (THOMSON CSF) 23 September 1994 see page 4, line 30 - line 31; claims 1,7; figure 2 ---	1
A	EP 0 348 717 A (BAYER AG) 3 January 1990 ---	
A	EP 0 085 185 A (UNION CARBIDE CORP) 10 August 1983 -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 November 1996		Date of mailing of the international search report 06.12.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Stienon, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/US 96/12290

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2702870	23-09-94	NONE	
EP-A-0348717	03-01-90	DE-A- 3821567	28-12-89
		JP-A- 2045521	15-02-90
		US-A- 5102971	07-04-92
EP-A-0085185	10-08-83	US-A- 4400499	23-08-83
		CA-A- 1205599	03-06-86
		JP-C- 1357144	13-01-87
		JP-A- 58118826	15-07-83
		JP-B- 61021966	29-05-86

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR, SG

(72) 発明者 シャング, ウィリアム, アール.
アメリカ合衆国, ミシガン 48657, サン
フォード フランシス ショアーズ 4408

(72) 発明者 ルーフ, ゴードン, アール.
アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッ
ドランド, イーストローン ドライブ ビ
ー 8 1903

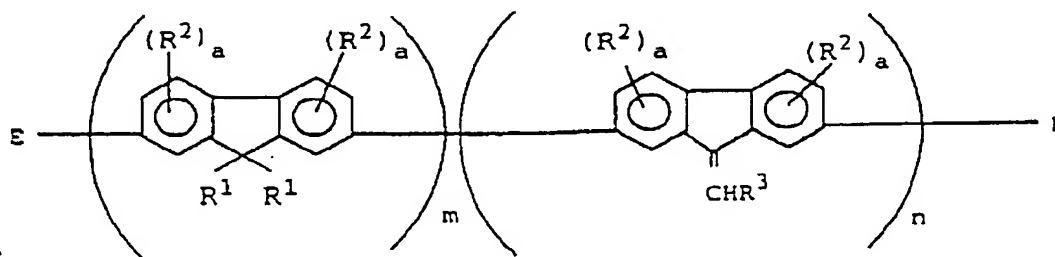
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]



1. Bottom Type

the inside of an upper type, and E -- each -- the aryl independently permuted by hydrogen, the halogen, aryl, or the reactant radical that can construct [which can construct a bridge and can chain-extend] a bridge -- Or it is a trialkyl siloxy part. R1 It is one to C20 hydrocarbonyl which contains the hetero atom of one to C20 hydrocarbonyl, S, N, O and P, or Si one or more independently respectively. Two R1 with the carbon of the 9th place of a fluorene ring Four to C20 ring structure which contains the hetero atom of five to C20 ring structure, S and N, or O one or more may be formed. R2 Independently respectively One to C20 hydrocarbonyl, one to C20 hydrocarbonyloxy, One to C20 thioether, C1-20 hydrocarbonyloxy carbonyl, C1-20 hydrocarbonyl carbonyloxy, or those with cyano ** R3 Independently respectively One to C20 hydrocarbonyl, or JI (one to C20 alkyl) amino, It is one to C20 hydrocarbonyl permuted by one to C20 hydrocarbonyloxy, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or one to C20 hydrocarbonyl. a respectively -- independent -- the number of 0-1 -- it is -- and -- m and n are non-negative numbers, and n+m is ten or more.

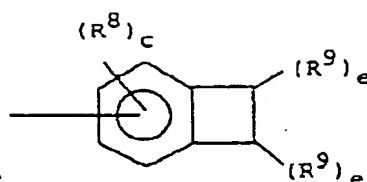
The compound which **** and has less than five polydispersed degree.

2. Aryl, Glycidyl Ether Which E Permuted by Aryl and HIDOROKISHI Independently Respectively, Acrylate ester, methacrylate ester, ethenyl, ethynyl, Maleimide, NAJIMIDO, trialkyl siloxy, a trifluoro vinyl ether part, Or it is benz-cyclo-butene. R1 One to C12 alkyl, six to C10 aryl, They are alkylation aryl, C4-16 hydrocarbonyl carboxylate, or (nine to C16 aryl) trialkyl siloxy. R2 One to C12 alkyl, six to C10 aryl, alkylation aryl, C1-12 alkoxy **C1-12 alkoxy carbonyl, C6-10 aryloxy carbonyl, Alkylation aryloxy carbonyl, one to C12 alkylcarbonyloxy, C6-10 aryl carbonyloxy, alkylation aryl carbonyloxy, Six to C10 aryloxy, alkylation aryloxy, cyano ** Or it is one to C20 alkylthio. R3 preferably One to C20 straight chain, or branched chain aliphatic series, One to C20 straight chain or branched chain aliphatic series containing one or more ring type aliphatic series rings, Or it is the compound according to claim 1 which is a phenyl part and may permute this by request in JI (one to C20 alkyl) amino, one to C20 hydrocarbonyl, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or a C1-20 hydrocarbonyloxy part.



3. E is Bottom Type. $-\text{OCC}(\text{R}^5) = \text{CHR}^6$:

The acrylate come out of and expressed, methacrylate ester, or bottom type The ethenyl part

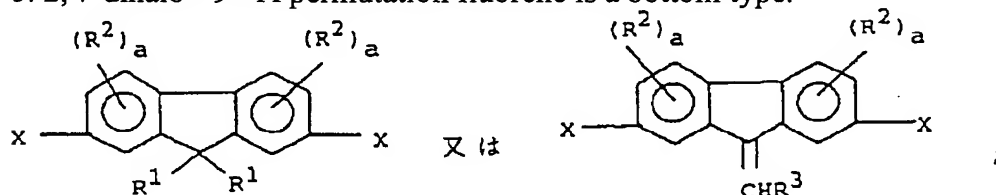


expressed with $-C(R^7)=C(R^7)H$, or bottom type

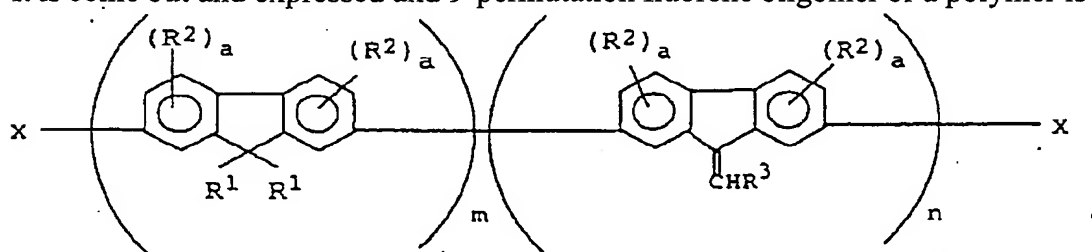
It comes out and is the benz-cyclo-butene part with which it is expressed. R5 respectively independently They are hydrogen or one to C4 alkyl. R6 is hydrogen or one to C20 hydrocarbyl independently respectively. R7 is hydrogen, one to C20 hydrocarbyl, or one to C20 hydrocarbyloxy independently respectively. R8 independently respectively One to C20 alkyl, and C1-20 alkoxy ** One to C20 alkylthio, six to C20 aryl, six to C20 aryloxy, C6-20 aryl thio, seven to C20 aralkoxy, and C7-20 ARUKA reel oxy-** C7-20 alkali RUCHIO, seven to C20 aralkyl, C7-20 aralkyl thio, Cyano ** carboxylate, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, C1-20 hydrocarbyl sulfinyl, a C1-20 hydrocarbyl sulfonyl, Or it is amino. R9 independently respectively Cyano ** carboxylate, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, a C1-20 hydrocarbyl sulfonyl, C1-20 hydrocarbyl sulfinyl, one to C20 alkyl, an amide, and one to C20 hydrocarbyloxy -- it is -- c -- each -- independent -- the integer of 0-3 -- it is -- and -- e -- each -- compound according to claim 2 which is the integer of 0-2 independently.

It is the manufacture approach of 4,9-permutation fluorene oligomer or a polymer. In the bottom of existence of the bivalence nickel salt of the amount of catalysts and the compound which can promote the reaction of the zinc powder of the amount of theory, trihydro cull BIRUHOSUFIN, and the specified quantity at least It sets on conditions sufficient in the auxiliary solvent which contains aromatic hydrocarbon or the ether by the polar solvent and request to form 9-permutation fluorene oligomer or a polymer, and is 2 and 7-dihalo. - 9 - Approach including contacting a permutation fluorene.

5. 2, 7-dihalo - 9 - A permutation fluorene is a bottom type.



It is come out and expressed and 9-permutation fluorene oligomer or a polymer is a bottom type.



It is come out and expressed and R1 is one to C20 hydrocarbyl which contains the hetero atom of one to C20 hydrocarbyl, S, N, O and P, or Si one or more independently respectively among an upper type. Two R1 with the carbon of the 9th place of a fluorene ring Four to C20 ring structure which contains five to C20 ring structure or a hetero atom one or more may be formed. R2 Independently respectively One to C20 hydrocarbyl, one to C20 hydrocarbyloxy, One to C20 thioether, C1-20 hydrocarbyloxy carbonyl, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, or those with cyano ** R3 Independently respectively One to C20 hydrocarbyl, or JI (one to C20 alkyl) amino, It is one to C20 hydrocarbyl permuted by one to C20 hydrocarbyloxy, or one to C20 hydrocarbyl. a is the number of 0 or 1. m is one or more numbers. n is zero or more numbers. m+n is ten or more. X is the approach according to claim 4 of being a halogen part.

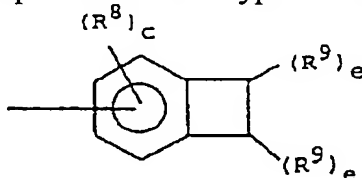
6. Reaction Mixture is Formula X-F (X is Aryl Independently Permuted by Aryl and HIDOROKISHI, Glycidyl Ether, Acrylate Ester, Methacrylate Ester, Ethenyl, Ethynyl, Maleimide,

NAJIMIDO, Trifluoro Vinyl Ether Part, or Benz-cyclo-butene Respectively among Formula, and R1 is Three to C12 Alkyl, Six to C10 Aryl, C4-16 Hydrocarbyl Carbonyloxy, or (Nine to C16 Aryl) Trialkyl Siloxy Independently Respectively).

The approach according to claim 4 of containing ***** further.

7. Acrylate or Methacrylate Ester is Bottom Type. $-\text{OCC}(\text{R}^3) = \text{CHR}^4$;

It is come out and expressed and an ethenyl part is a bottom type. It is expressed with $-\text{C}(\text{R}^7) = \text{C}(\text{R}^7)$

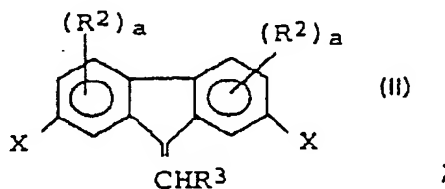
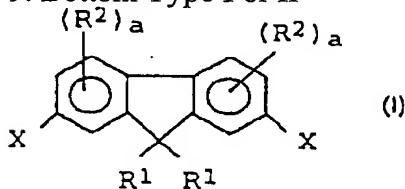


H, and benz-cyclo-butene is a bottom type.

(R5 is hydrogen or one to C4 alkyl independently respectively among an upper type. R6) They are hydrogen, one to C20 hydrocarbyl, or one to C20 hydrocarbyloxy independently respectively. R7 They are hydrogen, one to C20 hydrocarbyl, or one to C20 hydrocarbyloxy independently respectively. R8 Independently respectively One to C20 alkyl, one to C1-20 alkoxy **C20 alkylthio, Six to C20 aryl, six to C20 aryloxy, C6-20 aryl thio, Seven to C20 aralkoxy, C7-20 ARUKA reel oxy-**C7-20 alkali RUCHIO, Seven to C20 aralkyl, C7-20 aralkyl thio, cyano ** carboxylate, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, C1-20 hydrocarbyl sulfinyl, They are a C1-20 hydrocarbyl sulfonyl or one to C20 dialkylamino. R9 Independently respectively Cyano ** carboxylate, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, Nitroglycerine, a halo, a C1-20 hydrocarbyl sulfonyl, C1-20 hydrocarbyl sulfinyl, one to C20 alkyl, an amide, and one to C20 hydrocarbyloxy -- it is -- b -- each -- independent -- the integer of 0-3 -- it is -- c -- each -- independent -- the integer of 0-3 -- it is -- and -- e -- each -- the approach according to claim 6 of being the number of 0-2 independently.

8. 2, 7-Dihalo to Halo Aromatic Compound of Formula X-F - 9 - Mole Ratio of Permutation Fluorene is 0.5:1-50:1. 0.01 to 20 mole percent of the amount of a halo aromatic compound and a 2 and 7-dihalo fluorene recognizes [bivalence nickel salt] amount existence. Zinc powder is 100-300 of the amount of a halo aromatic compound and a 2 and 7-dihalo fluorene. Mole percent recognizes amount existence. The amount of the compound with which ten to 50 mole percent of the amount of a halo aromatic compound and a 2 and 7-dihalo fluorene can recognize amount existence, and a thoria reel phosphine can promote a reaction is 100-150 of a bivalence salt. The approach according to claim 7 of being mole percent.

9. Bottom Type I or II



(R1 is one to C20 hydrocarbyl which contains the hetero atom of one to C20 hydrocarbyl, S, N, O and P, or Si one or more independently respectively among an upper type. Two R1 with the carbon of the 9th place of a fluorene ring) Four to C20 ring structure which contains the hetero atom of five to C20 ring structure, S and N, or O one or more may be formed. R2 Independently respectively One to C20 hydrocarbyl, one to C20 hydrocarbyloxy, One to C20 thioether, C1-20 hydrocarbyl carbonyloxy, or those with cyano ** R3 Three to C20 straight chain or branched chain aliphatic series which contains one to C20 straight chain or branched chain aliphatic series, and a ring type aliphatic series ring one or more, Three to C20 aliphatic series which is six to C20 aryl and a C7-20 alkylation aryl part, and contains one to C20 aliphatic series or a ring type aliphatic series ring one or more JI (one to C20 alkyl) amino, one to C20 hydrocarbyloxy, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or one to C20 hydrocarbyl -- permuting -- **** -- a -- each -- independent -- the number of 0-1 -- it is -- and -- X is a halogen part.

The permutation fluorene come out of and expressed.

10. The permutation fluorene according to claim 9 whose a is 0.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

2, 7-aryl -9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and polymer This invention relates to the manufacture approach of new 2 permuted in the 9th place, a 7-dihalo fluorene and such a 9-permutation 2, and a 7-dihalo fluorene. This invention is the 2 and 7-aryl -9 again. - It is related with 9-permutation fluorene oligomer and the polymer which were manufactured from a permutation fluorene and this. This invention relates to the manufacture approach of still such a fluorene, oligomer, and a polymer. This invention relates to the manufacture approach of such a film and coating at the film manufactured from such a fluorene, oligomer, and a polymer again and coating, and a list.

The polymer and oligomer of a fluorene which were permuted by the alkyl group in the 9th place are reported to Fukuda's and others Japanese Journal of Applied Physics, Vol.28, and pp.L1433-L1435 (1989). It is indicated that such a polymer is effective as a luminescent material in manufacture of light emitting diode. These polymers are Kovacic which processes a suitable fluorene monomer by the oxidizing quality metal salt of an overlarge, for example, a ferric chloride, for several days. It was manufactured by law. The structure is expressed as Pori (a fluorene -2, 7'-diyl). In the latest reference, FuKuda is indicating that the used approach caused remarkable bridge formation and the mistaken bridge formation (mislinking) reaction between polymerizations. Please refer to Fukuda's and others Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol.31, and pp.2465-2471 (1993). Brown ** -- Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol.24, and pp.255-267 (1989) -- existence of many chemicals -- Kovacic The reaction condition of law is checked and it is indicated that much polykaryotic structure is acquired especially. Furthermore, an oxidation polymerization is location of regiospecific (regiospecific) but others, 3 [for example,], and 5'- and 3, and 6'. - Coupling of the fluorene in grade often happens. Furthermore, branching happens as a result which other two or more fluorene molecules combine with a fluorene molecule, and the trifunctional matter which will construct the bridge between production processes may be formed. Such existence of a by-product gives the low low-molecular-weight oligomer and the low polymer of polymerization degree. Furthermore, such matter shows high polydispersity and a low glass transition temperature. Such a problem worsens a film plasticity and worsens the mechanical characteristic which is not permitted and the property of a film like low thermal resistance. Furthermore, an oxidative coupling process is very late.

setting like 1 voice, this invention has a substituent in the 9th place -- new -- it is related with a 2 and 7-dihalo fluorene. It sets like 1 operative condition and the fluorene is permuted in the 9th place in two parts chosen from the C1-20 hydrocarbonyl part which contains the hetero atom of a C1-20 hydrocarbonyl part, S, N and O, or Si one or more. In other embodiments, the fluorene is permuted in the 9th place by the C4-20 ring-structure object which contains the hetero atom of a C4-20 ring-structure object, S and N, or O one or more, the hydronalium cull kinky thread DIN part, or the hydronalium cull kinky thread DIN part permuted further. The carbon of the hydronalium cull kinky thread DIN part which the 9th place has combined with the carbon in the 9th place in the embodiment permuted by the hydronalium cull kinky thread DIN part is bonded doubly to such carbon.

In the second mode, this invention relates to the derivative which constructed the bridge at 2 and 7-fluorenyl oligomer and the polymer of the above-mentioned compound, and a list.

other operative conditions -- like -- setting -- this invention -- end 2- and 7'- about -- this oligomer and polymer have 10,000 or more weight average molecular weight and 3.0 or less polydispersed degree about 9-permutation fluorene oligomer and the polymer which set and make hydrogen or a halogen an end group.

The polymer and oligomer of this invention are the polykaryotic structure or 2-, and 7' which were formed accidentally. - Many association in locations other than grade is not included. A fluorene polykaryotic ring is the 2 and 7-aryl -9. - The substituent which does not have a bad influence may permute with processing of the after that of such an ingredient for the property of a permutation fluorene or 9-permutation fluorene oligomer, and a polymer, or the application which it is going to use further in 3, 4, 5, or the 6th place.

Other embodiments of this invention are the 2 and 7-aryl -9. - The manufacture approach of 9-permutation fluorene oligomer and a polymer is included in a permutation fluorene list. This approach is the 2 and 7-aryl -9. - In the conditions on which a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is manufactured It puts under existence of the zinc powder of the amount of theory and trihydro cull BIRUHOSUFIN at least. the bivalence nickel salt of the inside of a polar solvent, and the amount of catalysts -- One or more 2, 7-dihalo - 9 - This aromatic series radical is further permuted including contacting a permutation fluorene to a halo aromatic compound in the reactant radical or trialkyl siloxy part which can construct a bridge or chain extend. End 2- and 7' - 9-permutation fluorene oligomer and the polymer which are stopped with hydrogen or a halogen in grade are manufactured by the above-mentioned approach under un-existing [of a halo aromatic compound].

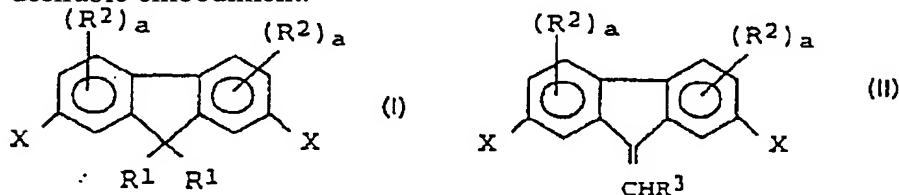
Setting in other embodiments, this invention is the 2 and 7-aryl -9. - The film or coating containing a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is included. Such a film is this 2 and the 7-aryl -9. - The constituent containing a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is applied to a base material, and it is manufactured by giving this applied constituent to the conditions in which a film is formed.

Furthermore, this 2, 7-aryl -9 - In order to manufacture the constituent used in order to manufacture above-mentioned coating or an above-mentioned film, a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer may be made into B steps, and a bridge may be constructed over it in part, or chain extension may be carried out.

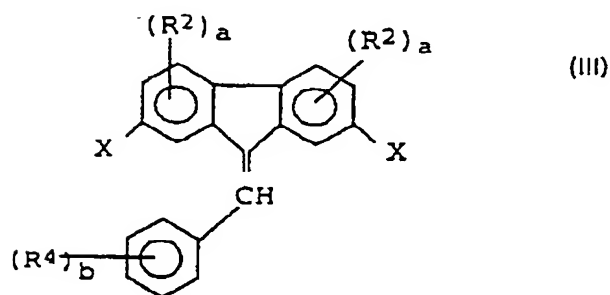
This 2, 7-aryl -9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer shows fluorescence, a high glass transition temperature, or a liquid crystal property, and promotes manufacture of the high film of thermal resistance and solvent resistance. This 9-permutation fluorene oligomer and polymer show low many powder. By request, they are 2 with high molecular weight, and 7-aryl. - 9 - The polymer which uses a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and a polymer as the base can be manufactured. They are this 2 and the 7-aryl -9 in order to manufacture the film or coating which may be preferably used for a giant-molecule light emitting diode as a luminous layer. - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer may be used.

Furthermore, such a film or coating may be used as various fluorescence coatings as a protective layer in an electron device.

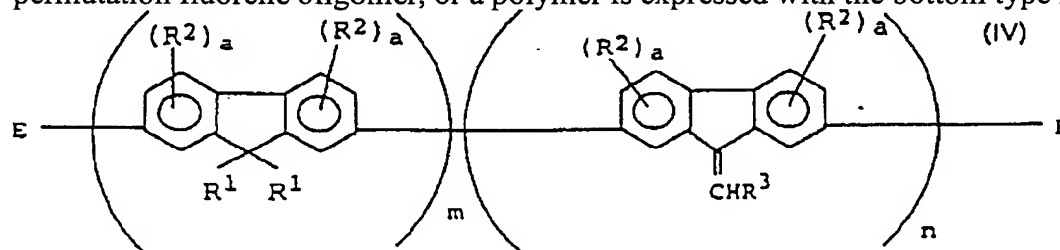
2, 7-dihalo - 9 - A desirable embodiment is shown by the bottom type I and a permutation fluorene is 2 and 7-dihalo. - It is 9. - A hydronalium rib RIDENIRU fluorene is shown by the bottom type II in a desirable embodiment.



It sets in the desirable embodiment and is 2 and 7-dihalo. - 9 - A hydronalium rib RIDENIRU fluorene is 2 and 7-dihalo [which is expressed with the bottom type III]. - It is 9. - It is a benzoRIDENIRU fluorene.



The compound of this invention is usually the solid crystalline substance matter. Usually, this compound has the melting point of 0 degree C - 300 **. Hydronalium cull kinky thread DIN means the hydrocarbaryl part combined with the 9th place of a fluorene ring by the double bond here. It sets in the desirable embodiment and is 2 and 7-aryl. - 9 - A permutation fluorene and 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is expressed with the bottom type IV.



All monomer units are substantially combined with a part for an end, and other monomer units with 2- and 7-carbon atom among an upper type.

In Formula IV, E is a halogen, hydrogen, the aryl group permuted by request by the chain or the reactant radical which can construct a bridge, or a trialkyl siloxy radical. This chain or the reactant radical which can construct a bridge means the radical which can react with other same radical or other same radicals, can form bridge formation, and can form oligomer or a polymer. Preferably, this reactant radical is the cyclobutene part condensed in one of hydroxy ** glycidyl ether, acrylate ester, methacrylate ester, ethenyl, ethynyl, maleimide, NAJIMIDO, a trifluoro vinyl ether part, or the aromatic series rings. E is a halogen, aryl, the aryl permuted by the reactant radical which can construct [which can construct a bridge and can chain-extend] a bridge, or a trialkyl siloxy part preferably. E is aryl, the aryl permuted by the reactant radical which can construct [which can construct a bridge and can chain-extend] a bridge, or trialkyl siloxy still more preferably. E is a phenol, SHIANATO permutation phenyl, or a benzyl cyclobutene part most preferably.

R1 is one to C20 hydrocarbaryl containing one or more hetero atoms of one to C20 hydrocarbaryl, S, N, O and P, or Si independently respectively, or two R1 may form two to C30 ring structure which contains one or more hetero atoms of three to C20 structure, S and N, or O with 9 carbon of a fluorene. Preferably, R1 is one to C12 alkyl, six to C10 aryl or alkylation aryl, C4-16 hydrocarbaryl carbonyloxy carboxylate, or (nine to C16 aryl) a trialkyl siloxy part. When two R1 forms a ring structure with the carbon atom of the 9th place of a fluorene ring, Preferably the formed ring structure Five to C20 straight chain, branching case bow structure, or S, It is one to C20 straight chain or branching case bow structure containing one or more hetero atoms of N or O. It is the C4-10 aliphatic-series ring which contains a C5-10 aliphatic-series ring, S, or one or more N further more preferably, and is four to C10 cycloalkyl which contains five to C10 cycloalkyl, or oxygen most preferably.

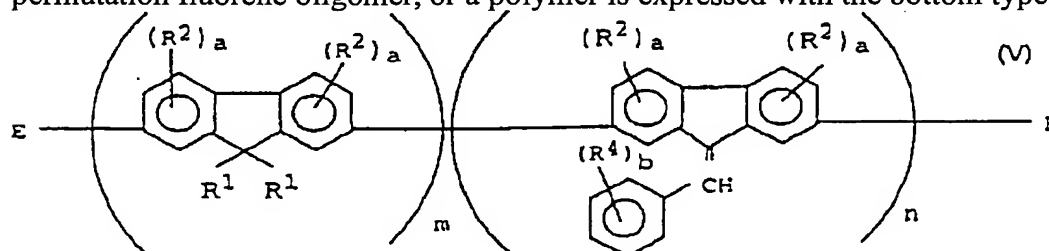
R2 is one to C20 hydrocarbaryl, one to C20 hydrocarbaryl, one to C20 thioether, C1-20 hydrocarbaryl carbonyloxy, C1-20 hydrocarbaryl carbonyloxy, or cyano ***** independently respectively. R2 is one to C12 alkyl, six to C10 aryl or alkylation aryl, one to C10 aryloxy or alkylation aryloxy, C1-12 alkoxy carbonyl, C6-10 aryloxy carbonyl or alkylation aryloxy carbonyl, one to C1-12 alkoxy **C12 alkylcarbonyloxy, C6-10 aryl carbonyloxy or alkylation aryl carbonyloxy, cyano ** thio cyano **C6-12 thio aryl, one to C20 alkylthio, or hydroxy ***** preferably. R2 is C1-4 alkoxy ** phenoxy, one to C4 alkyl, phenyl, or cyano ***** still more

preferably.

R3 is one to C20 hydrocarbyl respectively permuted independently by one to C20 hydrocarbyl or JI (one to C20 allyl compound) amino, one to C20 hydrocarbyloxy, or one to C20 hydrocarbyl, or Tori (one to C10 alkyl) siloxy. R3 is one to C20 straight chain which contains one to C20 straight chain or branched chain aliphatic series, and one or more ring type aliphatic series rings preferably or branched chain aliphatic series, six to C20 aryl, or the aryl part (the request may permute in JI (one to C20 alkyl) amino, one to C20 hydrocarbyl, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or a C1-20 hydrocarbyloxy part) that carried out C7-20 alkylation. R3 is the phenyl more preferably permuted by three to C10 aliphatic series, three to C10 aliphatic series containing one or more ring type aliphatic series parts, phenyl, JI (one to C12 alkyl) amino, six to C1-10 alkoxy **C10 aryloxy, or alkylation aryloxy, one to C10 alkyl, six to C10 aryl, the aryl that carried out alkylation, or Tori (one to C4 alkyl) siloxy. R3 is phenyl or JI (one to C6 alkyl) amino, and the phenyl that permuted C1-10 alkoxy ***** by one to C10 alkyl further more preferably.

In other embodiments, R3 is the C7-20 alkylation aryl which may be further permuted by three to C20 straight chain which contains one to C20 straight chain or branched chain aliphatic series, and a ring type aliphatic series ring preferably or branched chain aliphatic series, six to C20 aryl or JI (one to C20 alkyl) amino, one to C20 hydrocarbyloxy, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or one to C20 hydrocarbyl. m is 1-100 independently respectively. It is a number. n is 0-100 independently respectively. It is a number. n+m is at least 10. Although X is chlorine or a bromine, it is a bromine preferably.

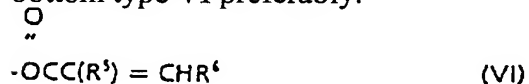
It sets in the desirable embodiment and is 2 and 7-aryl. - 9 - A permutation fluorene and 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is expressed with the bottom type V.



R1, R2, a, m, and n are the same as the above-mentioned convention among an upper type. R4 is JI (one to C20 alkyl) amino, one to C20 hydrocarbyloxy, Tori (one to C10 alkyl) siloxy, or one to C20 hydrocarbyl independently respectively. b is the number of 0-3 independently respectively, is two or less preferably, and is one or less most preferably.

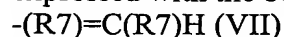
R4 is JI (one to C12 alkyl) amino, six to C1-10 alkoxy **C10 aryloxy or alkylation aryloxy, Tori (one to C4 alkyl) siloxy, one to C10 alkyl, six to C10 aryl, or alkylation aryl preferably. JI (one to C6 alkyl) amino and C1-10 alkoxy ** of R4 is one to C10 alkyl further more preferably. In other desirable embodiments, it is one to C10 alkyl, six to C10 aryl, or seven to C10 alkyl aryl preferably, and is one to C10 alkyl more preferably. b is 0-2 and b is 1 most preferably.

a desirable operative condition -- like -- setting -- end 2- and 7-, or 7'- about (about an end) -- the aryl part which can be set -- acrylate and a methacrylate reactivity radical -- it has the radical of the bottom type VI preferably.



R5 is hydrogen or one to C4 alkyl, and is hydrogen or methyl more preferably. R6 is hydrogen, one to C20 hydrocarbyl, or one to C20 hydrocarbyloxy preferably. R6 is hydrogen or one to C20 hydrocarbyl more preferably. R6 is hydrogen, one to C20 alkyl, six to C10 aryl, or alkylation aryl further more preferably. R6 is hydrogen, one to C4 alkyl, or phenyl further more preferably. R6 is hydrogen most preferably.

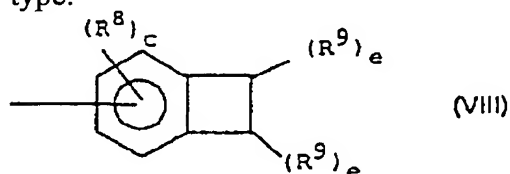
In other desirable embodiments, the ethenyl and the aryl part which can be set at least to an end are expressed with the bottom type VII.



R7 is hydrogen, one to C20 hydrocarbyl, or one to C20 hydrocarbyloxy independently respectively

among an upper type. Preferably, R7 is hydrogen, one to C10 alkyl, six to C10 aryl, alkylation aryl, or C1-20 alkoxy *****. Preferably, R7 is hydrogen, one to C4 alkyl, phenyl, or C1-4 alkoxy *****.

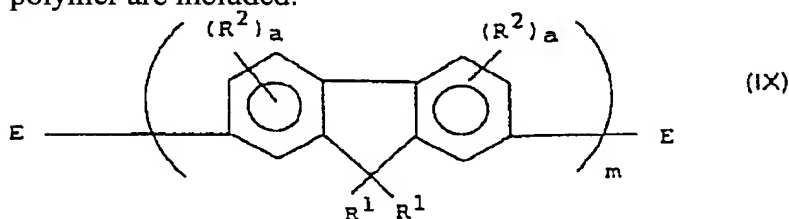
Setting like 1 operative condition, E is a benz-cyclo-butene part preferably expressed with a bottom type.



R8 is one to C20 alkyl, one to C1-20 alkoxy **C20 alkylthio, six to C20 aryl, six to C20 aryloxy, C6-20 aryl thio, seven to C20 aralkoxy, C7-20 ARUKA reel oxy-**C7-20 alkali RUCHIO, seven to C20 aralkyl, seven to C20 aralkoxy, or C7-20 aralkyl thio preferably among an upper type. R9 is cyano ** carboxylate, C1-20 hydrocarbonyl carbonyloxy, nitroglycerine, a halo, a C1-20 hydrocarbonyl sulfonyl, C1-20 hydrocarbonyl sulfinyl, one to C20 alkyl, an amide, or one to C20 hydrocarbyloxy preferably. They are one to C20 hydrocarbyloxy, or cyano ***** more preferably than R9. c is the integer of 0-3. c is 0-1 and is 0 most preferably. e is 0 or 1 preferably.

It is 2 and 7-aryl here. - 9 - Either m or n is 1 and a permutation fluorene means the compound whose another side is 0.

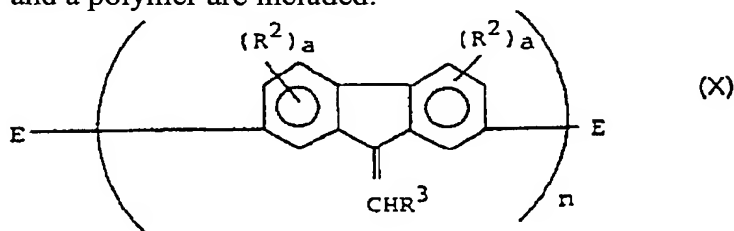
It is 2 and 7-aryl by which this invention is expressed with the bottom type IX in one desirable embodiment. - It is 9 and 9. - Dihydrocull building - Or cyclo hydronalium KARUBIJIIRU fluorene and 9, and 9-dihydrocull building - Or cyclo HIDOROKARUBIJIIRU fluorene oligomer and a polymer are included.



E, R1, R2, a, and m are the same as the above-mentioned convention among an upper type.

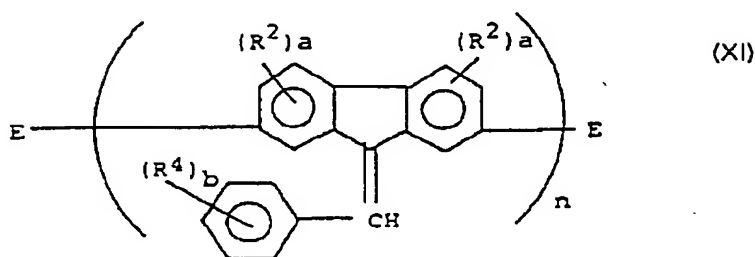
They are 2 desirable and expressing with the bottom type X in other embodiments, and the 7-aryl -9.

- A hydronalium rib RIDENIRU fluorene, 9-hydronalium KARUBIRIDENIRU fluorene oligomer, and a polymer are included.



E, R2, R3, a, and n are the same as the above-mentioned convention among an upper type, and n is at least 1.

It sets in the one desirable embodiment and is 2 and 7-aryl. - 9 - A hydronalium rib RIDENIRU fluorene, 9-hydronalium KARUBIRIDENIRU fluorene oligomer, and a polymer are 2 expressed with the bottom type XI, and the 7-aryl -9. - They are a benzoRIDENIRU fluorene, 9-benzoRIDENIRU fluorene oligomer, and a polymer.



E, R², R³, a, b, and n are the same as the above-mentioned convention among an upper type, and n is at least 1.

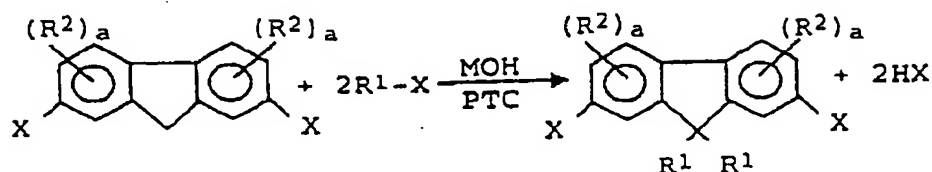
It is 2 and 7-aryl here. - 9 - A permutation fluorene means the compound by which m or n is expressed with the formulas IX and X which are 1, or XI. Moreover, 9-permutation fluorene oligomer and a polymer mean the compound expressed with the formulas IX and V both the compound by which m or n is expressed with larger Formulas IX and X or larger XI than 1, and whose m and n are one or more.

The fluorene and the fluorene oligomer, or the polymer of this invention shows powerful photoluminescence in the inside of diluted solution, or a solid state. It is such an ingredient 300-700 When it hits to the light of the wavelength of NANOMETA, this ingredient is 400-800. The light of the wavelength of the field of NANOMETA is emitted. Such an ingredient is 350-400 more preferably. The light of the wavelength of NANOMETA is absorbed and it is 400-650. The light of the wavelength of the field of NANOMETA is emitted. The fluorene and the fluorene oligomer, or the polymer of this invention is easily dissolved in the usual organic solvent. This can process a thin film or coating by the conventional approach. When this film is hardened, it shows the resistance and the high thermal resistance to the usual organic solvent. Generally, this fluorene oligomer and polymer are liquid crystallinity. The fluorene and the fluorene oligomer, or the polymer of this invention can construct a bridge, and can form heat-resistant FIRUMU ** of solvent resistance more preferably more than 100 ** more than 150 **. Preferably, such bridge formation takes place to below 250 ** below 300 ** below 350 **. The fluorene and the fluorene oligomer, or the polymer of this invention is more preferably more stable than 150 ** more than 100 **. Or this stability does not construct a bridge below over the temperature which this monomer or oligomer showed, it means not undergoing a polymerization reaction.

the fluorene and the fluorene oligomer, or the polymer of this invention -- desirable -- 1000 or more Dalton -- more -- desirable -- 5000 or more Dalton -- further -- more -- desirable -- 10,000 or more Dalton -- in addition -- desirable -- 15,000 or more Dalton -- most -- desirable -- 20,000 or more Dalton -- and -- desirable -- 1,000,000 below Dalton -- more -- desirable -- 500,000 below Dalton -- most -- desirable -- 100,000 It has the weight average molecular weight below Dalton. Molecular weight is measured with the gel permeation chromatography which uses a polystyrene criterion. Preferably, 9-permutation fluorene oligomer or a polymer is 2.5 still more preferably three or less further more preferably four or less more preferably five or less. It is 2.0 most preferably hereafter. Polydispersed [of the following] (Mw/Mn) is shown.

Unless this specification is especially indicated to be "hydrocarbyl", the organic part only containing hydrogen and carbon is meant, and the part which contains aliphatic series, ring type aliphatic series, and an aromatic series part in aromatic series, aliphatic series, ring type aliphatic series, and a list two or more is included.

2, 7-dihalo - 9 Nine - Dihydrocull BIRUFURUOREN can be manufactured by making a 2 and 7-dihalo fluorene react to the bottom of at least two-mol existence of hydrocarbyl HARIDO, and phase transfer catalysis and hydroxylation alkali metal. One mode of this approach is shown by the reaction formula 1.



反応式 1

R1, R2, X, and a are the same as the above-mentioned convention among an upper type, M is alkali metal, and PTC is phase transfer catalysis.

Desirable hydrocarbonyl HARIDO is C3-12 alkyl HARIDO and six to C10 aryl, or alkali RUHARIDO. It is C3-12 alkyl HARIDO more preferably.

Hydrocarbonyl HARIDO is [a 2 and 7-dihalo fluorene and] 2 and 7-dihalo. - It is 9 and 9. -

Dihydrocull BIRUFURUOREN is contacted by the mole ratio formed by high yield. Preferably, the mole ratio of hydrocarbonyl HARIDO to a 2 and 7-dihalo fluorene is 2:1 or more than it, is 2.2:1 or more more preferably, and is 3:1 or more further more preferably. The mole ratio of hydrocarbonyl HARIDO to a 2 and 7-dihalo fluorene is 6:1 or less, is 5:1 or less more preferably, and is 4:1 or less most preferably.

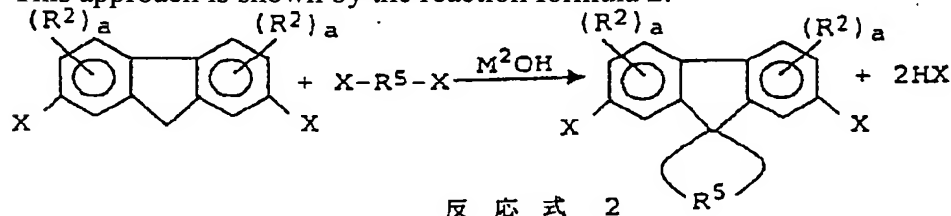
This approach is performed to the bottom of existence of the hydroxylation alkali metal of the amount which fully promotes the reaction of hydrocarbonyl HARIDO or hydronalium cull bilge HARIDO, and a 2 and 7-dihalo fluorene. 2Eq or more of hydroxylation alkali metal 3Eq or more is more preferably used to a 2 and 7-dihalo fluorene. Preferably, 20Eq or less of 8Eq or less of hydroxylation alkali metal 4Eq or less is used to the equivalent of a 2 and 7-dihalo fluorene.

Effective desirable hydroxylation alkali metal is a sodium hydroxide and a potassium hydroxide, and its sodium hydroxide is the most desirable.

This approach is an interface process which uses phase transfer catalysis. In the field concerned, all well-known phase transfer catalyses can be used. The phase transfer catalysis of the amount which fully promotes the reaction of hydrocarbonyl HARIDO or hydronalium cull bilge HARIDO, and a 2 and 7-dihalo fluorene is used. Desirable phase transfer catalysis contains quarternary ammonium salt, the 4th class phosphonium salt, a polyethylene glycol, and crown ether. More desirable phase transfer catalysis is quarternary ammonium salt. The example of the effective desirable quarternary ammonium salt as phase transfer catalysis contains benzyl trimethylammonium chloride, benzyl triethyl ammonium chloride, and tetrabutylammonium bromide. Phase transfer catalysis is [as opposed to / preferably / one mol of 2 and 7-dihalo fluorenes] 0.001 more preferably 0.0001 mols or more. It is used in the amount of 0.01 mols or more further more preferably more than a mol. It is [as opposed to / preferably / one mol of 2 and 7-dihalo fluorenes] 0.2. 0.15 mols or less of catalysts 0.02 mols or less are used further more preferably more preferably below a mol.

2, 7-dihalo - 9 Nine - A cyclo hydronalium KARUBIJIRU fluorene can be manufactured by contacting an one-mol 2 and 7-dihalo fluorene to one-mol hydronalium cull bilge HARIDO under existence of the tetra-alkylammonium hydroxide of the amount of catalysts.

This approach is shown by the reaction formula 2.



反応式 2

R2, X, and a are the same as the above-mentioned convention among an upper type, and M2 is a tetra-alkylammonium part. R5 is three to C20 straight chain or branched chain aliphatic series bivalence part which contains the hetero atom containing four to C20 straight chain, a branched chain aliphatic series bivalence part, S and N, or O one or more.

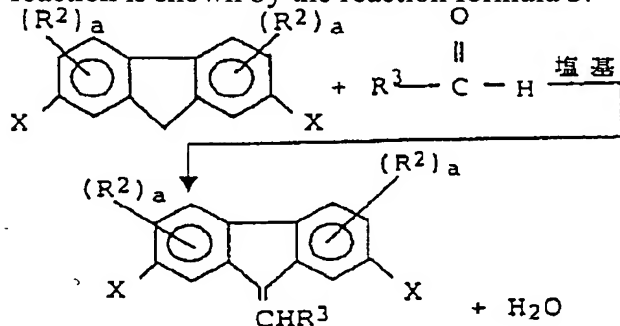
Desirable hydronalium cull bilge HARIDO is three to C20 straight chain or branched chain aliphatic series JIHARIDO which contains the hetero atom containing four to C20 straight chain, branched

chain aliphatic series JIHARIDO, S and N, or O one or more. More desirable hydronalium cull bilge HARIDO is C3-10 aliphatic-series JIHARIDO which contains C4-20 aliphatic-series JIHARIDO, S, or O one or more. Further more desirable hydronalium cull bilge HARIDO is C3-10 alkyl JIHARIDO and C3-10 alkyl-ether JIHARIDO (C3-10 alkyl JIHARIDO containing oxygen). R5 is a C3-10 aliphatic-series bivalence part which contains a C4-10 aliphatic-series bivalence part, S, or O one or more more preferably. R5 is four to bivalence C10 alkyl, and three to C10 alkyl ether (C3-10 ARUKI diyl containing oxygen) further more preferably. Preferably, hydrocarbonyl HARIDO is used in this approach.

The 9-permutation 2 of this invention and a 7-dihalo indenyl fluorene can be manufactured by the reaction of a hydrocarbonyl aldehyde or a permutation hydrocarbonyl aldehyde under existence of the base as a catalyst. Preferably, this aldehyde is expressed with a bottom type.



R3 is the same as the above-mentioned convention among an upper type. In a more desirable embodiment, a hydrocarbonyl part is phenyl, permutation phenyl, a C3-10 aliphatic-series part, or a C5-10 ring type aliphatic series part, and an aldehyde is a benzaldehyde, a permutation benzaldehyde, a C3-10 aliphatic-series aldehyde, or a C5-10 ring type aliphatic series aldehyde. This reaction is shown by the reaction formula 3.



反応式 3

X, R2, R3, and a are the same as the above-mentioned convention among an upper type.

A 2 and 7-dihalo fluorene reacts with sufficient quantity of a hydrocarbonyl aldehyde, and forms the hydronalium cull kinky thread DIN permutation 2 and a 7-dihalo fluorene by high yield. The mole ratio [preferably as opposed to a 2 and 7-dihalo fluorene] of a hydrocarbonyl aldehyde is 1.0. It is 1.5 more preferably above. It is two or more further more preferably above. Preferably, the mole ratio of a hydrocarbonyl aldehyde to a 2 and 7-dihalo fluorene is two or less three or less six or less.

2, 7-dihalo - 9 Nine - The bis-C4-16 hydrocarbonyl carbonyloxy permutation 2 and a 7-dihalo fluorene can be manufactured by base catalyst-sized addition of 2 to alkyl acrylate and alkyl methacrylate, and a 7-dihalo fluorene as indicated by U.S. Pat. No. 3,641,115.

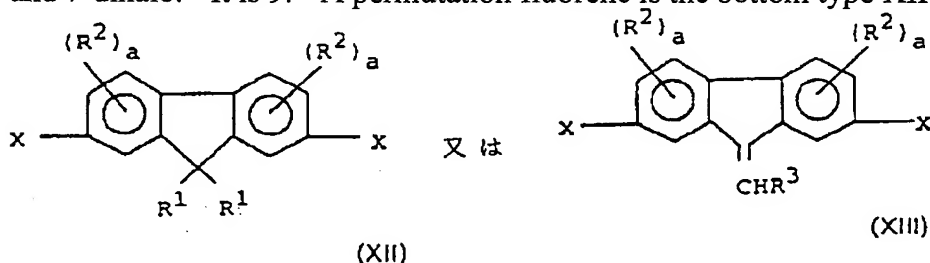
A 2 and 7-dihalo C9-16 aryl (trialkyl siloxy) permutation fluorene can be manufactured by the following approaches. A 2 and 7-dihalo fluorene is made to react with a phenol in the mixture of methansulfonic acid and 3-mercaptopropionic acid, and it is 2 and 7-dihalo. - 9 Nine - A screw-(4-hydroxyphenyl) fluorene is given, subsequently to the bottom of existence of a base, this is processed by trialkylsilyl chloride, and it is 2 and 7-dihalo. - 9 Nine - A screw-(4-trialkyl siloxy phenyl) fluorene is given. A 2 and 7-dihalo fluorene can be manufactured by oxidizing a 2 and 7-dihalo fluorene by oxygen under existence of base, for example, potassium, t-butoxide in t-butyl alcohol. The conditions of this approach are Young and "Novel Carbon Catalysts. : It is indicated by Oxidation in Basis Solution, "J.Organic Chemistry, Vol.58, and p.3754 (1958). Moreover, a 2 and 7-dihalo fluorene can oxidize to a 2 and 7-dihalo fluorene by contacting Hodgkinson's and others J.Chem.Soc., Vol.43, and pp.163-172 (1983) to chromic oxide (CrO3) in an acetic acid by the approach of a publication. A 2 and 7-dihalo fluorene is 30-100. It is contacted with a 3-10Eq phenol

under existence of the methansulfonic acid of percentage by weight and the mercaptopropionic acid of two to 10 percentage by weight. This reaction is preferably performed in the temperature of 20 degrees C - 50 degrees C. 4-hydroxyphenyl dihalo fluorenes are collected by the conventional approach before a reaction with trialkyl chloride.

2, 7-dihalo - 9 Nine - A screw (4-hydroxyphenyl) fluorene is 2.2-3.0. The trialkylsilyl chloride of the equivalent, and 3.0-6.0 It is contacted under existence of the base of the equivalent. This reaction is preferably performed in the temperature of 20 degrees C - 40 degrees C. This reaction is performed in the solvent of dimethylformamide and dimethylacetamide. An imidazole is a desirable base. 2, 7-dihalo - 9 Nine - A screw (4-trialkyl siloxy) fluorene is recoverable by the conventional approach.

2, 7-dihalo - 9 - With a suitable synthesis method, a permutation fluorene may be set at least to 3-, 4-, 5-, and/or 6-, and may be permuted further. Preferably, 3-, 4-, 5-, and/or 6- are permuted before the permutation which can be set at least to 9-. If it permutes by setting at least to 3-, 4-, 5-, and/or 6- after performing the permutation which can be set at least to 9- in many cases, it will set at least to 9- and the permutation which is not desirable will start.

2 of this invention, 7-aryl -9 - It puts under existence of the catalyst suitable for a nickel (zerovalency) catalyst or dehalogenation coupling of aryl HARIDO, and a permutation fluorene is 2 and 7-dihalo [one or more]. - It is 9. - It is manufactured by contacting a permutation fluorene to a halo aromatic compound. End 2- and 7' - It sets to the approach suitable for carrying out coupling of aryl HARIDO, and 9-permutation fluorene oligomer and the polymer which have hydrogen or a halogen in grade are 2 and 7-dihalo. - It is 9. - It is manufactured by carrying out coupling of the permutation fluorene mutually. A nickel (zerovalency) catalyst can be manufactured on the spot by contacting bivalence nickel salt to a reducing agent under existence of the ingredient which can promote this reaction by the ingredient and request which can act as ligand. Preferably, it is this 2 and 7-dihalo. - It is 9. - A permutation fluorene is the bottom type XII. Or it is expressed with XIII.

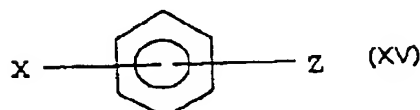
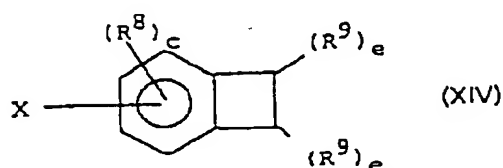


R1, R2, R3, and a are the same as the above-mentioned convention among an upper type, and X is a halogen part. Formula XII And in XIII, X is a bromine or chlorine preferably.

2 and 7-dihalo-9- Permutation fluorene and 2, and 7-dihalo-9- a hydronalium rib RIDENIRU fluorene -- an approach given in the following -- marketing -- it is manufactured from available 2 and a 7-dihalo fluorene.

2, 7-aryl -9 - The halo aromatic compound used for manufacture of a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and a polymer may be further permuted in the part which can construct a bridge or chain extend including the aromatic compound permuted with the halogen on the ring. Preferably, such a compound is expressed with formula X-F, this X is the same as said convention, and F is the aryl part permuted in the aryl part, the part which can construct a bridge or chain extend, or the trialkyl siloxy part.

Preferably, this halo aromatic compound is the bottom type XIV. Or it is expressed with XV.

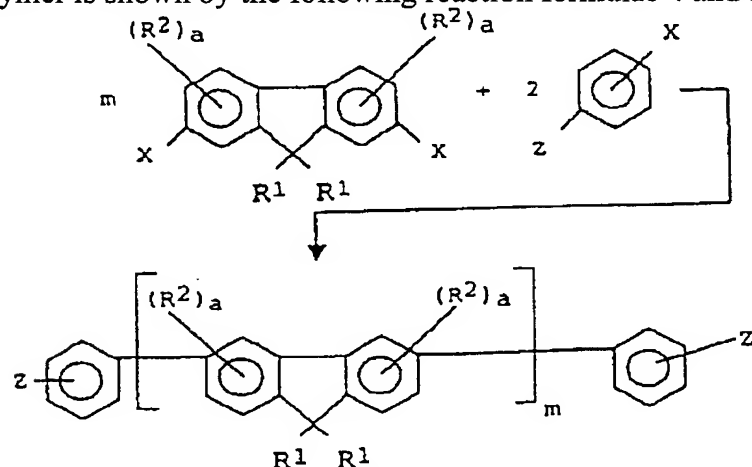


The inside of an upper type and Z are trialkyl siloxy, glycidyl ether, acrylate ester, methacrylate ester, ethenyl, ethynyl, maleimide or a trifluoro vinyl ether part, NAJIMIDO, or hydroxy *****. Preferably, Z is a trialkyl siloxy part, ethenyl, ethynyl, maleimide, or a trifluoro vinyl ether part. Z is a trialkyl siloxy part more preferably.

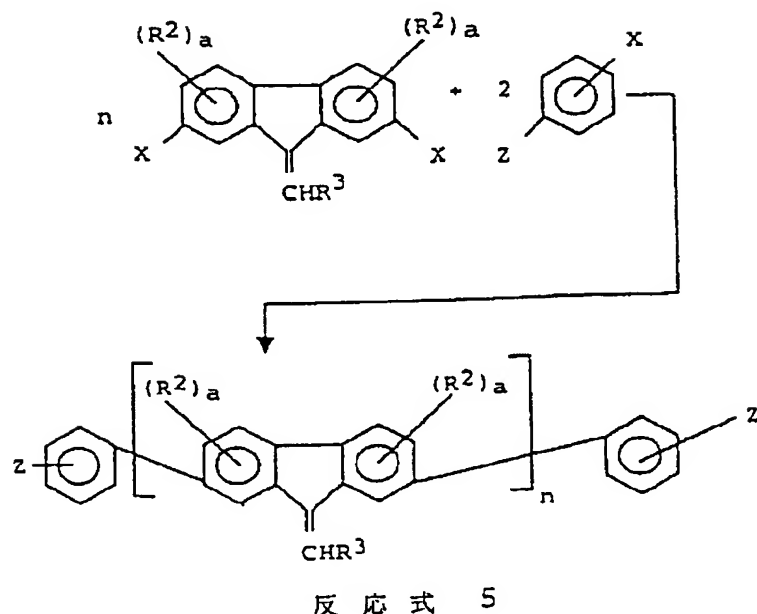
Setting in the one desirable embodiment, a halo aromatic compound is Formula XIV. It is the halogenation benz-cyclo-butene part with which it is expressed.

2 of this invention, 7-dihalo - 9 - The permutation fluorene is effective in manufacture of the oligomer which can be used for formation of a film. Such a film can be used for macromolecule light emitting diode. Preferably, such a film is used as a luminous layer. 2, 7-dihalo - 9 - The oligomer of a permutation fluorene is 2 and 7-dihalo. - It is 9. - A permutation fluorene is made to react with halo aromatic series, for example, halo benzene, and it is manufactured by permuting further with a reactant end group, for example, ethenyl, ethynyl, maleimide, NAJIMIDO, trifluoro vinyl ether, or a cyclobutene ring. This reaction is performed using the nickel-zinc coupling reaction which can adjust a degree of oligomerization by the ratio of reagin.

2, 7-diaryl - 9 - Manufacture of a permutation fluorene and 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is shown by the following reaction formulae 4 and 5.



反応式 4



2, 7-dihalo - 9 - A permutation fluorene and a halo aromatic compound can be contacted by the wide range ratio depending on a desired degree of oligomerization or polymerization degree. It is 2 and 7-dihalo [preferably as opposed to halo aromatic series]. - It is 9. - The mole ratio of a permutation fluorene is 2:1 or more than it more preferably 1:1 or more than it 1:2 or more than it. This ratio is 25:1 or less more preferably 50:1 or less.

2, 7-diaryl - 9 - 2, 7-dihalo to a halo aromatic compound when it is desirable to manufacture a permutation fluorene (when for n to be 1) - 9 - The mole ratio of a permutation fluorene is 1:2. It is [as opposed to / when oligomer or a polymer is desirable (when m+n is larger than 1) / a halo aromatic compound] 2 of a higher ratio, and 7-dihalo. - 9 - A permutation fluorene is used.

a desirable operative condition -- like -- setting -- 2 and 7-dihalo-9- the reaction of a permutation fluorene and a halo aromatic compound -- Colon ** -- Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry Edition, Vol.28, p.367 (1990), and Colon ** -- it is carried out according to Journal of Organic Chemistry, Vol.51, and the approach indicated by p.2627 (1986).

2, 7-diaryl which are obtained - 9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and polymers are collected by the conventional approach. A desirable approach includes the filtration and precipitation which use a non-solvent. moreover, other operative conditions -- like -- setting -- 2 and 7-diaryl-9- a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and a polymer -- Ioyda ** - it can also manufacture by the approach of a publication to Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol.63, and p.80 (1990). This approach is the same as the above-mentioned approach.

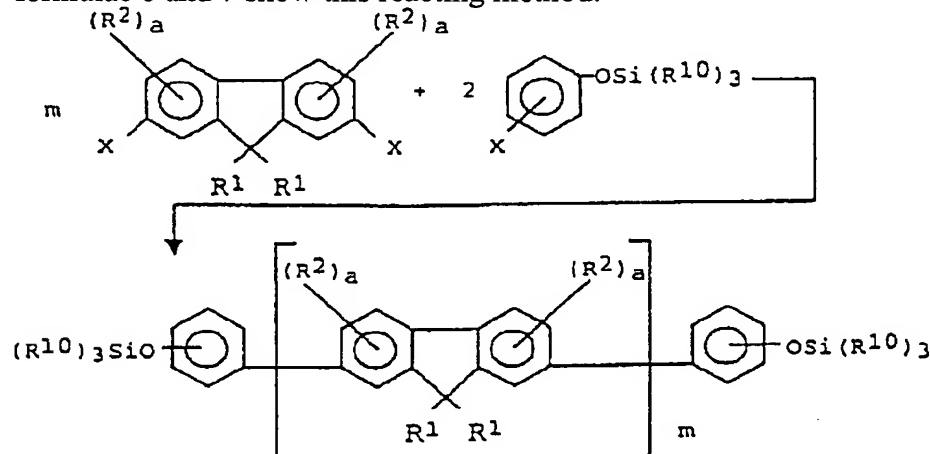
Especially a catalyst is bivalence nickel salt introduced as a nickel HARIDO bis-triphenyl phosphine complex. This reaction can be performed in the various solvents containing an acetone, dimethylformamide, a tetrahydrofuran, and an acetonitrile. This reaction is promoted by addition of the organic solubility iodide of 10 mole percents, for example, iodation tetraethylammonium. Such a reaction is performed in the temperature of 20 degrees C - 100 ** for 1 to 24 hours.

In other embodiments, oligomer and a polymer can be manufactured by the approach of a publication to Progress in Polymer Science of Yamamoto, Vol.17, and p.1153 (1992). It sets to this approach and is 2 and 7-dihalo. - 9 - A permutation fluorene is contacted at least as the nickel catalyst and ligand of the amount of theory in 1 and 5-cyclo-octadiene, and the solvent, for example, the tetrahydrofuran, of the amount of theory, even if there are few gestalten of a nickel (1, 5-cyclo-octadiene) complex. This reaction is preferably performed more than for two days above 70 degrees C. other operative conditions -- like -- setting -- the compound of this invention -- Miyaura ** -- it can manufacture by the approach of a publication to Synthetic Communication, Vol.11, p.513 (1981) and American Chemical Society Polymer Preprint Vol.34 of Wallow and others, (1), and p.1009 (1993). It sets to this approach and is 2 and 7-dihalo. - 9 - A permutation fluorene is 2 and 7-dithio or 2, and 7-jig RINYARU -9. - It is converted into the 2 boron acid which corresponds by making a

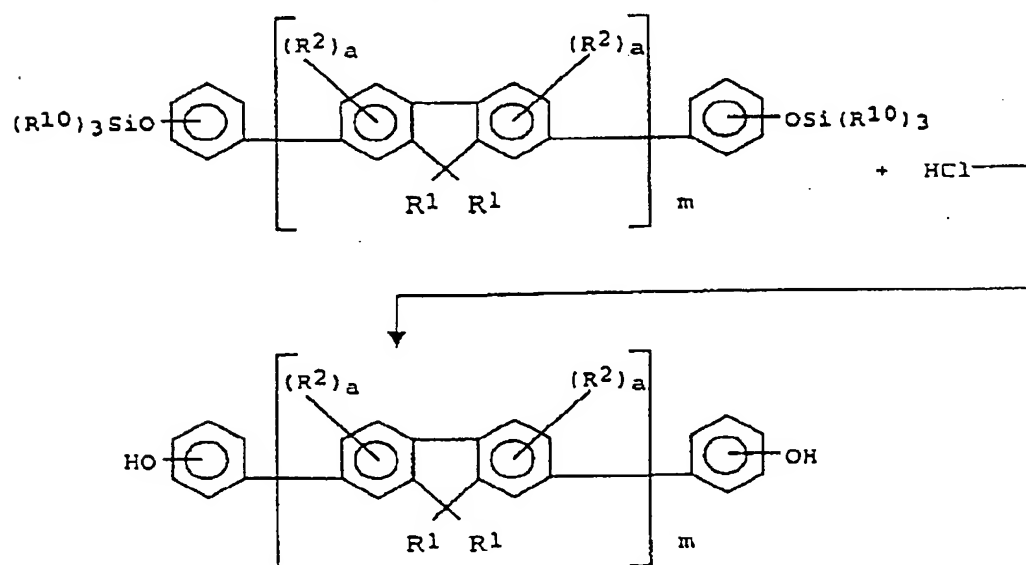
permutation fluorene react with trialkyl borate. Subsequently, this 2 boron acid is 10-100 above the bottom of existence of the tetrakis(triphenyl phosphine)palladium of the amount of catalysts and an aqueous base, and 70 degrees C. It reacts with a 2 and 7-dihalo fluorene in time amount, a negative active solvent, for example, toluene, and ethanol.

2 and 7-aryl-9- Permutation fluorene or 2, and 7'-aryl-9- an operative condition [as / whose reactant part on the aryl parts of permutation fluorene oligomer and a polymer is a trialkyl siloxy part] -- it can set like and this trialkyl siloxy part can be made to convert into a hydroxy part by making a thick acid, for example, a hydrochloric acid, contact in an organic solvent

It sets in other embodiments and is 2 and 7-dihalo about the halophenyl trialkyl siloxy ether. - 9 - In order to manufacture the oligomer which has the end group which is made to react with a permutation fluorene and contains a phenyl trialkyl siloxy part, the same reaction approach can be used. As for this reacting method, R10 is shown by a C1-20 alkyl part and the reaction formula 3 which is a C1-4 alkyl part preferably. A trialkyl siloxy part can convert the product obtained into a hydroxy part by flowing back in a tetrahydrofuran and concentrated hydrochloric acid. Reaction formulae 6 and 7 show this reacting method.



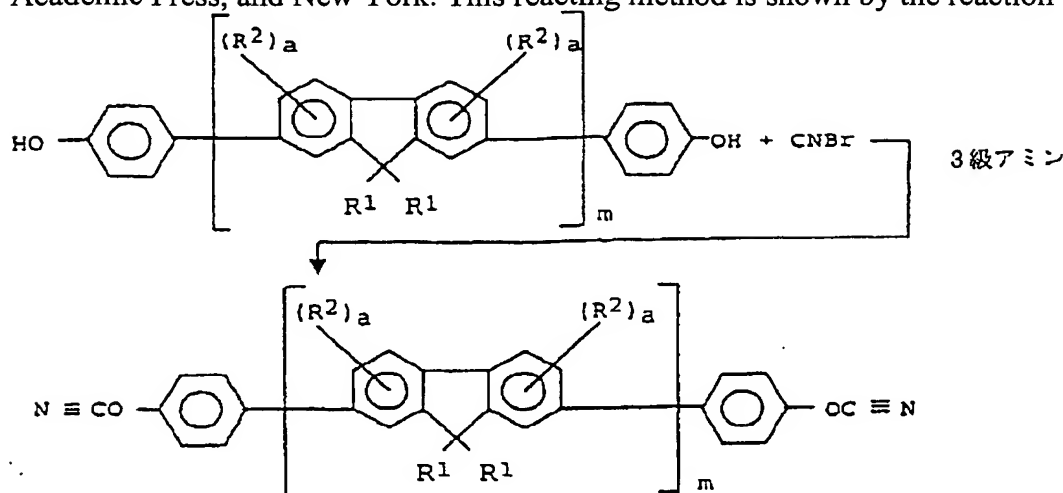
反応式 6



反応式 7

2 7' - The hydroxy part of an aryl substituent can be converted into a cyanate part by the well-known cyanidation reaction. For example, U.S. Pat. No. 4,478,270, Organic Synthesis of Martin, Vol.61, and p.35 And please refer to Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, p.1662 (1963),

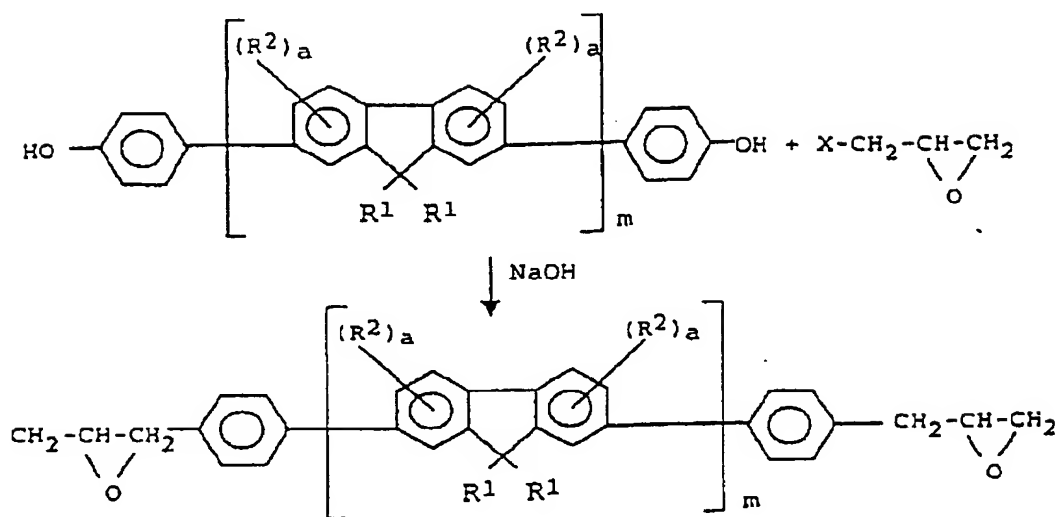
Academic Press, and New York. This reacting method is shown by the reaction formula 8.



one desirable operative condition -- like -- setting -- 2 and 7-hydroxy aryl-9-permutation fluorene or 2, and 7'- Hydroxy aryl-9- Permutation fluorene oligomer or a polymer is 0 degree C or less in temperature under existence of tertiary amine, and is contacted in conditions by which a hydroxy part is permuted in a cyanate part with cyano gene HARIDO dissolved in chlorinated hydrocarbon, the 2nd class, or the 3rd class alcohol. Preferably, this contact is performed to the bottom of existence of a dilution base, for example, alkali, or an alkaline-earth-metal hydroxide, alkali or an alkaline-earth-metal carbonate, alkali, an alkaline-earth-metal hydrogencarbonate, or tertiary amine. A desirable base is tertiary amine and its aliphatic series tertiary amine is the most desirable. This approach is preferably performed below 0 degree C, and is the most desirable. [of the temperature of -10 degrees C or less] As for this approach, it is desirable to carry out in an inert gas ambient atmosphere. 2, 7-aryl -9 which were cyanidated - A permutation fluorene or 2, 7' - Aryl -9 - Permutation fluorene oligomer or a polymer is recoverable by washing a reaction solution by the dilution base and removing superfluous cyano gene chloride. This reaction solution is washed with water, in order to remove after that all the salts formed from the hydrochloride by-product and the base. Subsequently, this reaction solution is contacted with a dilute acid, and neutralizes all the existing bases. Then, 2, 7-aryl -9 which were cyanidated by contacting this reaction solution in water again, removing all other impurities, and drying this solution using a drying agent - A permutation fluorene and 2, 7' - Aryl -9 - Permutation fluorene oligomer or polymers are collected.

The reaction shown in reaction formulae 6, 7, and 8 is 9-hydronalium cull kinky thread DENIRU. - It is 2 and 7. - You may carry out by leaving from a dihalo fluorene.

It sets in other embodiments and is 2 and 7-hydroxy aryl. - 9 - A permutation fluorene or 2, 7' - Hydroxy aryl -9 - The hydroxy part of permutation fluorene oligomer or a polymer can be converted into a glycidyl ether part by the well-known approach. Such glycidyl ether is the 2 and 7-hydroxy aryl -9 preferably. - A permutation fluorene or 2, 7' - Hydroxy aryl -9 - It is manufactured by making epihalohydrin contact in the conditions which form the aryl part which has a chlorohydrin radical at permutation fluorene oligomer or a polymer, and the end. By making a sodium hydroxide contact, the dehydrohalogenation of this chlorohydrin radical is carried out, and it forms epoxy or a glycidyl ring. Such an approach is indicated by Handbook of Epoxy Resins and Lee and Neville (1967). A reaction formula 9 shows this approach.



反応式 9

2, 7-diaryl - 9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, and a polymer are effective in formation of coating and a film. This coating and film are effective as the protective coating and fluorescence coating the luminous layer in a giant-molecule light emitting diode, and for electron devices. the thickness of this coating or a film becomes an application with 4s levers. Usually, the thickness is 0.01-200. It is a micron. Setting in the embodiment using this coating as fluorescence coating, the thickness of this coating or a film is 50-200. It is a micron. In the embodiment using this coating as an electronic protective layer, the thickness of this coating is 5-20 microns. In the embodiment which uses this coating for macromolecule light emitting diode, the thickness of the layer formed is 0.05-2 microns. The compound and its oligomer, or the polymer of this invention forms the film which a pinhole twists or does not have a defect. For such a film, it is ** to manufacture by the approach of common knowledge, such as spin coating, spray coating, dip coating, and roller coating. Such coating applies a constituent to a base material, and is manufactured by the approach including giving this applied constituent to the conditions in which a film is formed. The conditions which form a film change with reactant end groups of the applying method and an aryl part. The constituent applied to a base material in a desirable embodiment is 2 and 7-diaryl [which was dissolved in the organic solvent]. - It is 9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is included. Desirable solvents are aliphatic hydrocarbon, chlorinated hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, a ketone, and the ether. As for this solvent, it is desirable that a polarity is comparatively low. Preferably, this solution is 2 and 7-diaryl [of 0.1 to 10 percent by weight]. - It is 9 - A permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is included. For thin coating, this constituent is 0.5-5.0. 2 of a percent by weight, 7-diaryl - 9 - It is desirable that a permutation fluorene, 9-permutation fluorene oligomer, or a polymer is included. Subsequently this constituent is applied to a suitable base material by the desired approach, and a solvent evaporates. A vacuum and/or heating may remove a residual solvent. When a solvent is a low-boiling point, low solution concentration, for example, 0.1 - 2%, is desirable. When a solvent is a high-boiling point, high concentration, for example, 3 - 10%, is desirable. After removing a solvent, this coating is given to required conditions as occasion demands, a film is stiffened, and the high film of solvent resistance and thermal resistance is formed. This film has substantially uniform thickness preferably, and does not include a pinhole substantially. This film will be most preferably hardened more than 150 ** more than 100 **, if the temperature more than 200 ** is given. Preferably, this film is hardened at the temperature below 300 **.

In manufacture of a film, or a constituent starts hardening of a film further, it may include the catalyst suitable for promoting. Such a catalyst is common knowledge in the field concerned, for example, can use a free radical catalyst to the ingredient which has ethylene system partial saturation. A urea or an imidazole can be used to the part which has glycidyl ether as an end group. When manufacturing a film from the fluorene which has a part for a glycidyl ether aryl end, such an ingredient may be made to react with the curing agent of the common knowledge which promotes

bridge formation. Desirable curing agents are an anhydrous tetrahydrophthalic acid, an anhydrous NADO acid, and a maleic anhydride.

It sets in other embodiments and is 2 and 7-diaryl. - 9 - A part of permutation fluorene and 9-permutation fluorene oligomer, or polymer may be stiffened. This is known as B steps. In such an embodiment, a fluorene and its oligomer, or a polymer is given to conditions which some reactant ingredients harden and some reactant ingredients do not harden. This raises the handling nature of such [usually] resin, and it is used in order to promote manufacture of a film. Such a B step ingredient can be used in order to manufacture coating with a means like the account of back to front. Preferably, 50 or less % of a reactant part reacts.

The following examples are mere explanation and do not restrict the range of this invention. Unless it is shown especially, all of the section and percent are weight criteria.

An example 1-2, 7-dichloro - 9 Nine - Di(2-ethylhexyl) fluorene It sets on a nitrogen-gas-atmosphere mind, and they are 2 and 7-dichloro fluorene (43g and 0.183 mol) and 120mL(s). 50 percentage-by-weight water solutions of benzyl triethyl ammonium chloride (2.3g, 0.01 mols) and the sodium hydroxide of 60mL(s) were added to the mixture which dimethyl sulfoxide (DMSO) stirred. 2-ethylhexyl bromide (85g, 0.44 mols) was added, and this mixture was stirred for 2 hours. This reaction was generation of heat, and temperature amounted to 80 degrees C in 5 minutes after adding 2-ethylhexyl bromide, and, subsequently to 30 degrees C, it fell within 2 hours. When the high speed liquid chromatography (HPLC) analyzed the sample, 2 and 7-dichloro fluorene disappeared completely and formation of a new product was shown. Water (200mL) and diethylether (250mL) were added to the reaction mixture, it stirred for 15 minutes, and the layer dissociated. Washed and dried the organic layer with a saturation NaCl water solution and water (MgSO₄), it was made to evaporate, and the ether was removed. By carrying out fractionation vacuum distillation of the residue, it is 2 and 7-dichloro as a transparent liquid. - 9 Nine - The di(2-ethylhexyl) fluorene (boiling point 200 **/1mmHg) was obtained (79g, 94% of yield). It was shown by HPLC analysis that this product is 99% of purity, and it was in agreement with the structure of a title with proton magnetic-spectrum (PMR) analysis.

An example 2-9, 9-G n - Butyl - 2 Seven - Dibromo fluorene 2, 7-dibromo fluorene (32.4g, 0.1 mols), n-butyl bromide (75g, 0.55 mols), and tetra--n- Butyl ammonium chloride (1.5g) and a 50% NaOH water solution were violently stirred in 80 degrees C for 1 hour. This reaction mixture was cooled to the room temperature, and the ether extracted. This ether extract was washed with water and it was made to dry with sulfuric anhydride magnesium. If a solvent is removed, a yellow solid-state is obtained and they are 400mL(s) about this. When it is made to recrystallize from ethanol, it is 9 and 9-G n as a colorless crystal. - Butyl - 2 Seven - The dibromo fluorene was obtained (42g, 96% [of yield], and melting point 120.5 ** - 121.5 **). By HPLC analysis, this product is 99.5% of purity, and it was in agreement with the structure of a title with a proton and carbon-13 NMR.

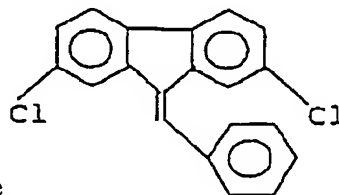
An example 3-2, 7-dibromo - 9, 9-(2- methoxycarbonyl) (ethyl) fluorene 2 and 7-dibromo fluorene (70.0g and 0.216 mol) and methyl acrylate (166.0g, 1.9 mols) were added to the three-lot round bottom flask of 500mL(s) equipped with the condensator, the magnetic stirring rod, the stopper, and the septum made of rubber. The benzyl trimethylammonium methoxide (3.3mL, 40 percent-by-weight solutions) was dropped into this stirring mixture by the syringe. Generation of heat was observed after several drop addition, and temperature rose to 60 degrees C. Reagin was stirred for 15 more minutes after addition termination.

Superfluous methyl acrylate was distilled under reduced pressure. After cooling to a room temperature, the rough product solidified, and this was washed and filtered by the hexene. This rough solid-state was made to ***** from a methanol, and the white crystal was obtained (79.0g, 90% of yield).

An example 4-2, 7-dibromo - 9 Nine - Di(2-ethylhexyl) fluorene 2, 7-dibromo which were manufactured from 2 and 7-dibromo fluorene and 2-ethylhexyl bromide by the approach of an example 1 - 9 Nine - After making a di(2-ethylhexyl) fluorene flow into the column of silica gel by the hexane through a rough product, it obtained as syrup of light yellow at 93% of yield. It was found out that carbon and a proton magnetic spectrum are in agreement with the structure of a title.

An example 5-2, 7-dichloro - 9 Nine - II (3-methyl-1- butyl) fluorene The approach of an example 1 is followed. 2 and 7-dichloro fluorene and 1-BUROMO - 3 - It is 2 and 7-dichloro as a crystal (it

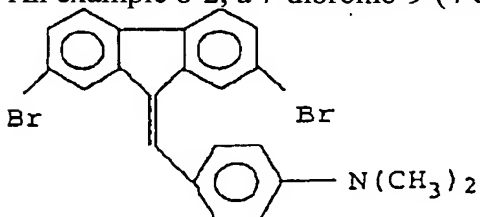
recrystallized [pentane]) of colorlessness [methylbutene /% / of yield / 90]. - 9 Nine - The JI (3-methyl-1-butyl) fluorene was manufactured (melting point 116 ** - 117.5 **). In accordance with the structure of a title, as for spectrum data, it was shown by HPLC analysis that purity is 99% or more. An example 6-2, 7-dichloro - 9 Nine - JI (1-hexyl) fluorene The approach of an example 1 is followed and it is 2 and 7-dichloro as a crystal (it recrystallized [hexene]) of colorlessness [hexene / 2 and 7-dichloro fluorene and / 1-BUROMO /% / of yield / 91]. - 9 Nine - The JI (1-hexyl) fluorene was manufactured (melting point of 66 degrees C - 67 degrees C). The purity of this sample is 99% or more, and spectrum data were in agreement with the structure of a title with HPLC analysis.



An example 7-2, 7-dichloro - 9 - BenzoRIDENIRU fluorene

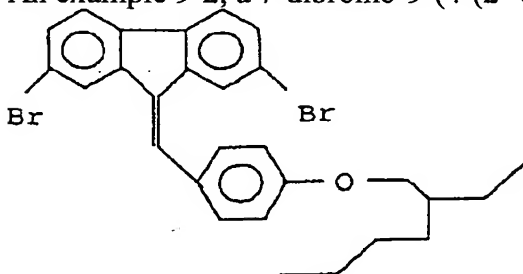
1M solution of the tetrabutylammonium hydroxide in the methanol of 6mL(s) was added to the suspension which 2 in the pyrrolidine of 30mL(s) and 7-dichloro fluorene (6.4g, 27 millimol) stirred at 0 degree C in nitrogen-gas-atmosphere mind. In addition, orange mixture was stirred [in / for the solution of the benzaldehyde in the pyridine of 25mL(s) (3.4g, 32 millimol) / ambient temperature] for 2 hours over 10 minutes. They are 300mL(s) about this mixture. Flow into ice-water and stir for 3 hours, and filter a yellow solid-state, and it is made to recrystallize [heptane / n-], and is 2 and 7-dichloro as a yellow needle crystal. - 9 - The benzoRIDENIRU fluorene (melting point of 87 degrees C - 88 degrees C) was obtained (7.8g, 89.6%). PMR It was in agreement with the structure of a title with analysis.

An example 8-2, a 7-dibromo-9-(4-dimethylamino-benzoRIDENIRU) fluorene



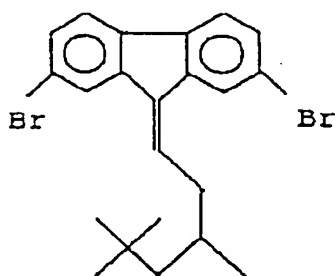
The 2 and 7-dibromo-9-(4-dimethylamino benzoRIDENIRU) fluorene was manufactured at 87.7% of yield as orange powder using the approach of an example 1 (melting point 214 ** - 216 ** (it recrystallized [toluene])). PMR Analysis was in agreement with the structure of a title.

An example 9-2, a 7-dibromo-9-(4-(2-ethylhexyloxy) benzoRIDENIRU) fluorene



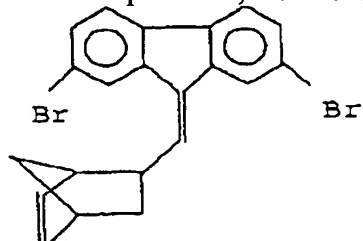
Using the approach of an example 1, from the 2 and 7-dibromo-9-fluorene and 4-(2-ethylhexyl oxyl) benzaldehyde, the 2 and 7-dibromo-9-(4-(2-ethylhexyloxy) benzoRIDENIRU) fluorene was manufactured, and the yellow solid-state was obtained at 77% of yield (melting point of 68 degrees C - 70 degrees C). PMR Analysis was in agreement with the structure of a title.

An example 10-2, a 7-dibromo-9-(3, 5, and 5-trimethyl HEKISHIRIDENIRU) fluorene



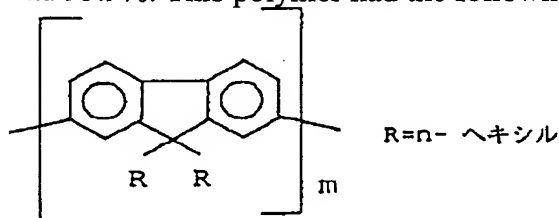
1M solution of the tetrabutylammonium hydroxide in the methanol of 8mL(s) was added to the mixture which 2 and 7-dibromo fluorene (14g, 40 millimol) and the pyridine (40mL) stirred at -15 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind. The solution of a 3 in pyridine, 5, and 5-trimethyl hexanol (7.6g, 53 millimol) was dropped, and this reaction mixture was stirred in the room temperature overnight. They are 600mL(s) about this mixture. Flowed into ice-water, stirred for 1 hour, isolated the solid-state of light yellow, it was made to recrystallize [ethanol], and the compound of a title was obtained as powder of light yellow (melting point 108 ** -110 **, 11.6g, 64.7%). PMR Analysis was in agreement with the structure of a title.

An example 11-2, a 7-dibromo-9-(5-NORUBORUN-2- ENIRIDENIRU) fluorene



The approach of an example 10 is followed and they are 2 and 7-dibromo fluorene and 5-norbornene. - 2 - The compound of a title was manufactured from the carboxy aldehyde. The ether extracted this compound and the brown solid-state was obtained by removing the ether. This was made to recrystallize from n-hexane and the compound of a title was obtained as a brown crystal (melting point 118 ** -120 **, 62% of yield). PMR Analysis and HPLC showed that the compound of this title was obtained as exo**** and 1:1 mixture of an isomer.

Example 12-Pori (9 9 - G n - hexyl fluorenyl -2, 7'-diyl) hexyl fluorene It is 2 and 7-dichloro to the dry polymerization reactor. - 9 Nine (4.03g) - G n - they are 10.0 millimols, nickel chloride -2, a 2'-bipyridine complex (nickel complex) (43mg, 0.15 millimol), and zinc -- ** -- and (1.96g, 30 millimol) triphenyl phosphine (TPP) (1.31g, 5 millimol) was put in. This reactor was exhausted, nitrogen was filled several times, and, finally the argon was filled. Desiccation dimethylacetamide (DMAc) (10mL) was added, the contents of a reactor were stirred, and it heated with the 80-degree C oil bath. The solid-state polymer cake formed 4 hours after, and oil bath temperature was raised to 90 degrees C. The desiccation toluene of 10mL was added and stirred 5.75 hours after, and heating was continued. It is toluene Every 10 mLs and 6.5 Time amount and 7.3 In time amount, it added twice. They are heating after adding toluene at the end, and stirring 3.5 It continued time. They are 150mL(s) about this mixture. It flowed into chloroform and filtered. The rotary evaporator removed the chloroform in filtrate and it stirred the residue with the acetone. The particle of the obtained big yellow was dried at 70 degrees C by the vacuum oven name for 18 hours. Termination was 3.10g and 93.9%. This polymer had the following structures.



Inherent viscosity was 0.57 dL/g. It is Mw 39,630 by gel permeation chromatography. Dalton and

Mn 16,020 It is Dalton and it was shown that polydispersed degree is 2.47. Polymerization degree m was 48. The two exoergic transition points consisting mainly of 193 ** and 249 ** are shown by the differential scanning calorimeter (DSC) analysis in 5 degrees C / min, and this shows that it is liquid crystal. The glass transition point was not shown.

The polymer of Fukuda made into the same chemical composition is 6.8 because of a comparison. It had polydispersed degree, the polymerization degree over the polystyrene of 14, and the glass transition temperature of 55 degrees C, and did not have crystallinity.

Example 13-Pori (9 9 - G n - the hexyl fluorene -2, 7'-diyl) The solvent refined and isolated the product except for being N-cyclohexyl pyrrolidinone (20mL). Termination is 3.30g and 100. It was percent. Inherent viscosity was 0.54 dL/g.

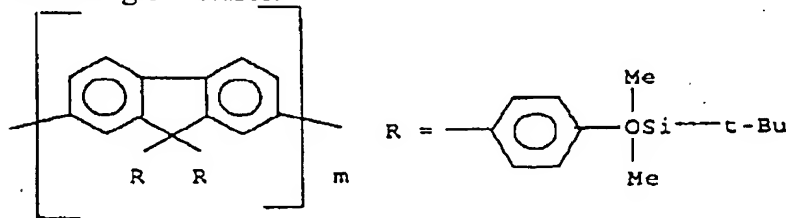
They are nickel chloride (52mg and 0.4 millimol), 2, and 2' to an example 14-Pori (9 9 - G n - hexyl fluorene -2, 7'-diyl) desiccation polymerization reactor. - A bipyridine (62.4mg and 0.4 millimol), zinc dust (5.76g, 88 millimol), and TPP (3.76g, 14.0 millimol) were put in. This reactor was exhausted, nitrogen was filled several times, and, finally the argon was filled. Desiccation DMAc (5mL) was added, the contents of a reactor were stirred, it heated for 15 minutes with the 90-degree C oil bath, and the activity nickel (0) catalyst was generated. 2 under desiccation DMAc of 17mL(s), 7-dichloro - 9 Nine - G n - The solution which the hexyl fluorene (8.06g, 20.0 millimol) deaerated is added in 2 steps by the syringe, and it is a polymerization 4.5 It carried out time. The isolated polymer had the inherent viscosity of 0.35 dL/g.

It is on a glass slide, and melting of the thin film of this polymer was carried out, and it was observed under the hot stage microscope under crossover polarization. 200 A powerful birefringence is observed above ** and this is DSC. It is shown that this polymer transferred to liquid crystal from the crystal as suggested by analysis.

Photoluminescence of example 15-Pori (9 9 - G n - the hexyl fluorene -2, 7'-diyl) The spin coat of the dilution chloroform solution of the polymer manufactured in the example 14 was carried out on the quartz plate, and the dense uniform film was obtained. 381nm Photoluminescence was obtained by excitation which can be set. The emitted light is powerful blue and is 424nm. Major max and 445nm And 475nm Minor max was shown. The spectrum reported by Fukuda is 495nm. It consists of a broadcloth peak made into a core, and is 425nm. The very minor peak was shown. The difference of this spectrum shows that the polymer of Fukuda differs from the polymer of this invention substantially.

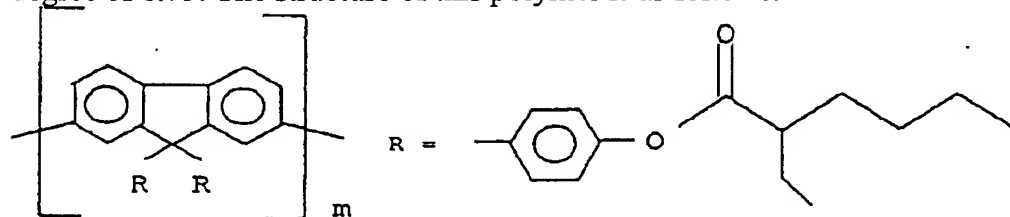
They are nickel chloride (27mg and 0.2 millimol), 2, and 2' to an example 16-Pori (9 9 - G (4-t-butyl dimethylsiloxy phenyl) fluorene -2, 7'-diyl) reactor. - A bipyridine (34mg, 0.22 millimol), zinc dust (1.5g, 23 millimol), and TPP (2.62g, 10 millimol) were put in. This reactor was exhausted and it filled with the argon several times. Desiccation DMAc (30mL) was added, the contents of a reactor were stirred, it heated with the 70-degree C oil bath for 1 hour, and the activity catalyst was generated. 2, 7-dibromo - 9 Nine - The G (4-t-butyl dimethylsiloxy phenyl) fluorene (7.36g, 10.0 millimol) was added, and the polymerization was performed for 23 hours. The solid-state was suspended in the tetrahydrofuran (THF), this slurry was filtered, and mineral matter was removed. This THF The strip of the solution was carried out by the rotary evaporator, and the ether extracted the residue.

The ether insolubility polymer was obtained as a yellow granular solid-state, and this had the inherent viscosity of 0.28 dL/g. It is Mw 31,120 by gel-permeation-chromatography analysis. Dalton and Mn 20,970 Dalton and the polydispersed degree of 1.48 were shown. This polymer had the following structures.



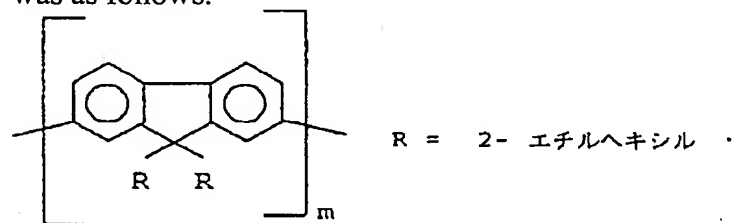
It is TPP (2.62g) to an example 17-Pori (9 9 - JI (4-(2-ethyl hexanoyloxy) phenyl) fluorene -2, 7'-diyl) reactor. 10 millimols, 2, 7-dibromo - 9 Nine - G (4-(2-ethyl hexanoyloxy) phenyl) fluorene

(8.9g) 11.7 millimols, a potassium iodide (0.22g and 1.3 millimol), DMAc (29mL), and toluene (10mL) were put in. Water little as azeotropic mixture with toluene was evaporated. The reactor was heated in the 70-degree C oil bath, it stirred in the argon ambient atmosphere, and nickel chloride (26mg and 0.2 millimol) and zinc dust (2.0g, 30 millimol) were added to this. Nickel chloride (20mg) was added further and this mixture was made to react 20 hours after for further 24 hours. This solution is filtered, mineral matter is removed and they are 300mL(s) about filtrate. It mixed with the ether. The product was obtained as a yellow particle by filtering, and the ether's washing once or more and drying at 70 degrees C within vacuum oven overnight. This polymer is the inherent viscosity of 0.37 dL/g, and Mw 36,280. Dalton and Mn 20,700 It had Dalton and the polydispersed degree of 1.75. The structure of this polymer is as follows.



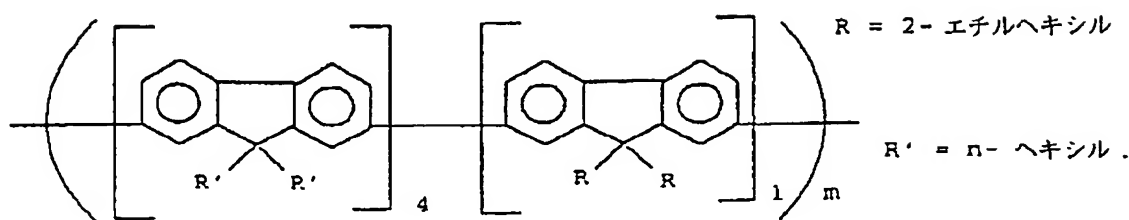
THF of this obtained polymer An inner solution is 389nm. It sets, extensive absorption max is shown and it is the molar extinction coefficient of 50,000 and 417, and 439. And 473nm The photoluminescence peak which can be set was shown.

Example 18-Pori (9 9 - the II (2- ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) It is 2 and 7-dibromo to a reactor. - 9 Nine - A II (2- ethylhexyl) fluorene (2.75g, 5 millimol), zinc dust (0.98g, 15 millimol), a NiCl₂-bipyridine complex (21.5mg and 0.075 millimol), and TPP (0.66g, 2.5 millimol) were put in. The reactor was exhausted and it filled with nitrogen several times. N-cyclohexyl pyrrolidinone (3mL) was added and contents were stirred in 80-degree-C oil bath in nitrogen-gas-atmosphere mind. The temperature of an oil bath was raised to 90 degrees C 22 hours after, and the polymerization was performed for a total of 31 hours. It mixed with chloroform and the reaction mixture was filtered. Filtrate was condensed, it mixed with the methanol and the yellow solid-state was obtained. This solid-state was dissolved in toluene (15mL), and it let it pass to the short silica gel column using the cyclohexane. The cyclohexane solution was condensed, it mixed with the methanol, and the polymer was settled as a yellow solid-state. Inherent viscosity was 0.15 dL/g. The structure of this polymer was as follows.



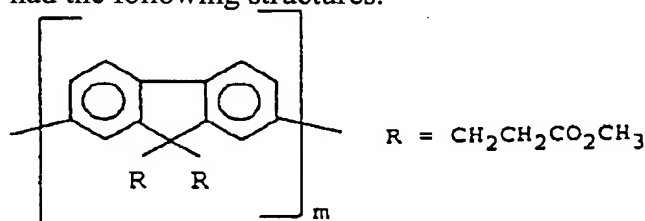
It is on a microscope slide, melting of this polymer small quantity was carried out in 230 **, and it cooled to the room temperature slowly. In the meantime, crossover polarization was observed. 175 The birefringence appeared in **. When this film was heated from the room temperature, in 165 **, it transferred to isotropy, and it became clear that it is liquid crystal.

Example 19-copolymer It is 2 and 7-dichloro to a reactor. - 9 Nine - A II (2- ethylhexyl) fluorene (0.92g, 2 millimol), 2, 7-dichloro - 9 Nine - G n - A hexyl fluorene (3.2g, 8 millimol), TPP (1.31g and 5.0 millimol), a NiCl₂-bipyridine complex (43mg, 0.15 millimol), and zinc dust (1.96g, 30 millimol) were added. This reactor was exhausted, it filled with nitrogen several times, and, subsequently DMAc (10mL) was added. This mixture was stirred at 7 hours and 90 degrees C by 80 degrees C for 15 hours. It mixed with chloroform and this reaction mixture was filtered. Filtrate was condensed, the copolymer was settled in the acetone and it dried at 50 degrees C within vacuum oven overnight. The structure of this copolymer is as follows.

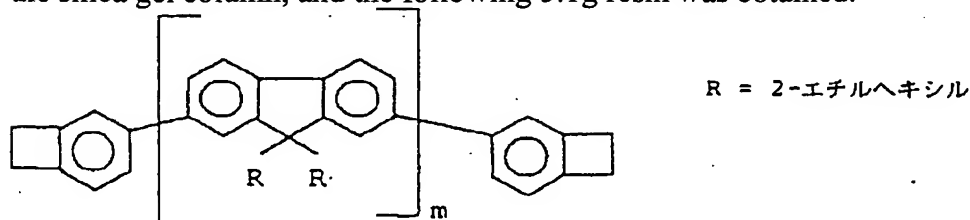


This copolymer is the inherent viscosity of 0.35 dL/g, and DSC. It measured and had 89-degree C Tg.

Example 20-Pori (9,9 - the 11 (2-methoxy carbonyl ethyl) fluorene -2, 7'-diyl) TPP (2.0g, 7.67 millimol), zinc dust (2.02g, 30.9 millimol), and nickel bromide (0.22g, 1.0 millimol) were put into the reactor. This reactor was exhausted and it filled with nitrogen several times. Dimethylformamide (DMF) (5mL) was added to this reactor, and this mixture was stirred for 15 minutes at 40 degrees C. Subsequently, 2 in DMF (10mL) which carried out the flash with nitrogen beforehand, 7-dibromo - 9 Nine - The 11 (2-methoxy carbonyl ethyl) fluorene (4.96g, 10 millimol) was added. The polymerization was performed at 80 degrees C for 48 hours. It dissolved in chloroform and this reaction mixture was filtered. The chloroform layer was washed by the cone and it dried on sulfuric anhydride magnesium. When the solvent was removed, the yellow solid-state was obtained and this had the following structures.



Example 21-benz-cyclo-butene (BCB) cap oligo (9,9 - the di(2-ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) It is 2 and 7-dibromo to a reactor. - 9 Nine - A 11 (2-ethylhexyl) fluorene (11.0g, 20 millimol), zinc dust (3.92g, 60.0 millimol), a nickel complex (172mg, 0.6 millimol), and TPP (2.62g, 10 millimol) were put in. This reactor was exhausted and it filled with nitrogen several times. 4-bromobenzo cyclobutene (Br-BCB) (1.10g, 6 millimol) in DMF (20mL) which carried out the flash to this reactor with nitrogen beforehand was added. Contents were stirred at 75 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind for 24 hours. It dissolved in the toluene of 50mL(s), this reaction mixture was filtered, and filtrate was washed with water. This toluene solution is set to a room temperature, and they are 5mL(s). It stirred with tert butylhydroperoxide 70% overnight. Superfluous peroxide was thrown away with the water solution of a sodium hydrogensulfite, a toluene solution is washed with water, was evaporated, and it dried. The residue was extracted by the hexane and the desired product was separated from triphenylphosphine oxide. The hexene solution was let pass and evaporated in the silica gel column, and the following 5.1g resin was obtained.



proton NMR of this product m -- 7.4 it is -- things were shown.

The thin film of this ingredient was observed under the hot stage microscope under crossover polarization. This is a powerful birefringence and shows existence of liquid crystal. 150 When heated to **, this birefringence disappeared, and when it cooled to the room temperature, it appeared again.

Example 22-BCB Cap oligo (9,9 - the di(2-ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) 5.55g (10.0 millimol) A

fluorene monomer, 0.54g (3 millimol) Br-bcb, 1.91g (29.2 millimol) zinc dust, a 79mg (0.28 millimol) nickel complex, and 1.31g (5 millimol) TPP And the example 21 was repeated using DMAc of 10mL(s). This reaction was performed in 80 degrees C for 16.5 hours. this product -- proton NMR the measured place -- $m=7.2$ it is -- except for things, it had the same structure as an example 21. The thin film of this resin was observed under the hot stage microscope under crossover polarization. It is shown that this film is a powerful birefringence in a room temperature, and is liquid crystal. It is this film to for [30 minutes] and 250 ** in 220 ** 1.5 If time amount heating is carried out, an insoluble film is obtained and this is BCB. The radical having reacted substantially and having given the polymer which constructed the bridge is shown.

Example 23-BCB Cap oligo (9 9 - [The JI (2- ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl] a nickel chloride (0.156g, 12 millimol), 2, a 2'-bipyridine (0.188g, 12 millimol), TPP (5.24g, 20 millimol), and zinc dust (7.84g and 120 millimol) were put into the three-lot round bottom flask of 250mL by nitrogen-gas-atmosphere mind) DMAc of 40mL(s) was added by the syringe. The gray slurry was stirred, it heated for 15 minutes at 80 degrees C, and catalyst mixture changed to red at this time. 2, 7-dibromo - 9 Nine - It dropped for it, having covered [of DMAc of a JI (2- ethylhexyl) fluorene (21.94g 40 millimol), Br-BCB (2.93g, 16 millimol), and 30mL(s)] it over this catalyst for 15 minutes, and this reaction mixture was stirred at 80 degrees C overnight.

This reaction mixture is cooled to a room temperature, and it is 200mL. It diluted with the hexane, and filtered through the layer of diatomaceous earth, and this diatomaceous earth was washed by the hexane (3x40mL). The mixture which added the 70% tert butylhydroperoxide solution of 10mL(s) to this filtrate, and was obtained was stirred at the room temperature overnight, and it filtered through diatomaceous earth. The up hexane layers of this filtrate were collected, and it washed and rinsed with the saturation NaCl solution, and dried on MgSO₄.

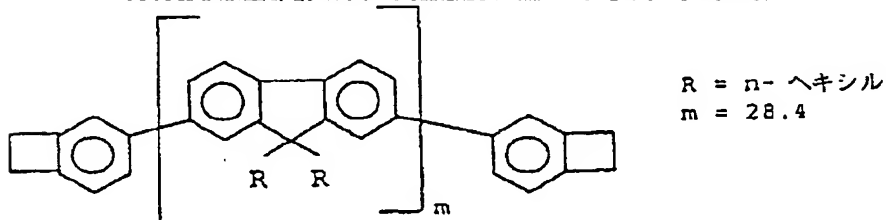
This hexane solution is condensed to 50mL(s), it cools at 0 degree C for several hours, superfluous triphenylphosphine oxide was settled, filtrate was evaporated, and the yellow semisolid (16g, 93% of yield) was obtained. It was found out that this matter is the same structure (however, $m=5.3$) as an example 21.

Other properties in the solid state of this matter are as follows. It is liquid crystal, strong UV absorption (λ_{max} 365nm), 447, and 473 to 100 degrees C. And 511nm 419nm which has a minor peak Photoluminescence which can be set. It stiffened by 200 ** and the thin film was stiffened by 1 hour and 250 ** by 225 ** for 1 hour for 1 hour. Although UV absorption of this film is before and after hardening and is essentially the same, a major photoluminescence peak is 512nm. It shifted.

Example 24-BCB The cap oligo (9 9 - G n - hexyl) fluorene -2, 7'-diyl It is 2 and 7-dichloro to a reactor. - 9 Nine - G n - Hexyl fluorene (8.1g) The xylene and DMF of 20 millimols, Br-BCB (1.1g, 6 millimol), a nickel complex (172mg, 0.6 millimol), zinc dust (3.92g, 60 millimol), TPP (2.62g, 20 millimol), and 30mL(s) 1:4 mixture was put in. This reaction mixture was stirred at 80 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind.

1.5 The solvent mixture of 10mL(s) was added to the pan after time amount, and stirring was continued for 20 hours. It dissolved in chloroform (100mL) and product mixture was filtered. Chloroform was removed in the vacuum and the residue was stirred with the acetone (600mL). This acetone insolubility solid-state is isolated by filtration, and it dries in 60 degrees C overnight among a vacuum, and is 3.89g. The yellow particle was obtained.

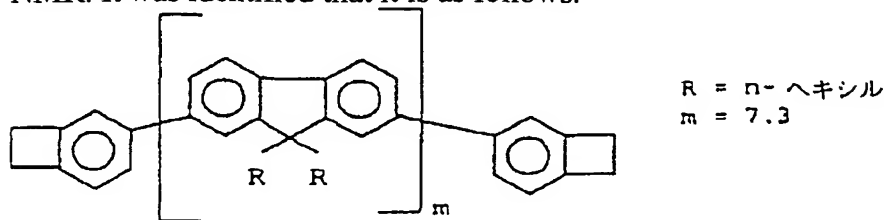
This is Proton NMR. It was identified that it is as follows.



The solid-state film of this matter is 382nm. UV absorption which can be set and 427, and 440 And 481nm The photoluminescence which can be set was shown.

This acetone solution was condensed and it mixed with ethanol (300mL). The precipitating solid-

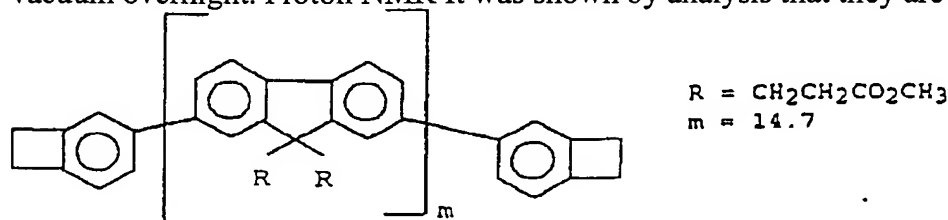
state is isolated, and it dries and is 2.22g. The particle of light yellow was obtained. This is Proton NMR. It was identified that it is as follows.



The solid-state film of this matter is 383nm. UV absorption which can be set and 421, and 442 And 475nm The photoluminescence which can be set was shown.

Luminescence wavelength was not shifted, even if it carries out this film like an example 22 and stiffened it. DSC of both matter By analysis, it is BCB. Generation of heat by crosslinking reaction expected was shown.

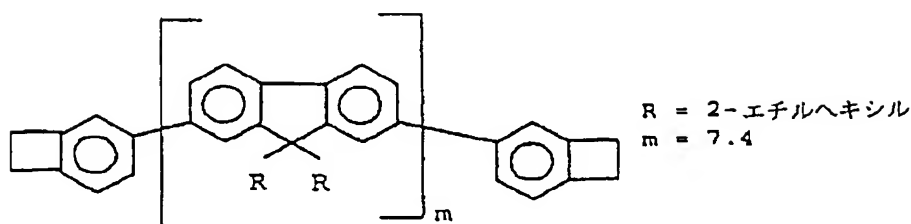
Example 25-BCB Cap oligo (9 9 - the JI (2- methoxy carbonylethyl) fluorene -2, 7'-diyl) It is 2 and 7-dibromo to a reactor. - 9 Nine - A JI (2- methoxy carbonylethyl) fluorene (9.92g, 20 millimol), a nickel complex (172mg and 0.6 millimol), zinc dust (2.93g, 60 millimol), and TPP (2.62g, 10 millimol) were put in. This reactor was exhausted and it filled with nitrogen several times. The solution of Br-BCB (1.46g and 8 millimol) in DMAc (30mL) which carried out the flash to this reactor for 45 minutes with nitrogen beforehand was added. This mixture was stirred at 80 degrees C for 20 hours. The resultant was diluted and filtered under chloroform (300mL). Filtrate was condensed, it suspended in ethanol (300mL), and the solid-state of detailed yellow was obtained. This was filtered and the methanol washed. This product was dried at 50 degrees C among the vacuum overnight. Proton NMR It was shown by analysis that they are the following structures.



This resin is the first DSC to 300 ** from 25 degrees C. Many transition was shown between scans. The re-scan showed Tg of 151 **. The solid-state film of this matter is 368nm. It is 431 to UV absorption list which can be set. And 466nm The photoluminescence of the same reinforcement (latter one is broadcloth) which can be set was shown. A luminescence peak is 540nm if it is made to harden by the approach of an example 22. It shifted.

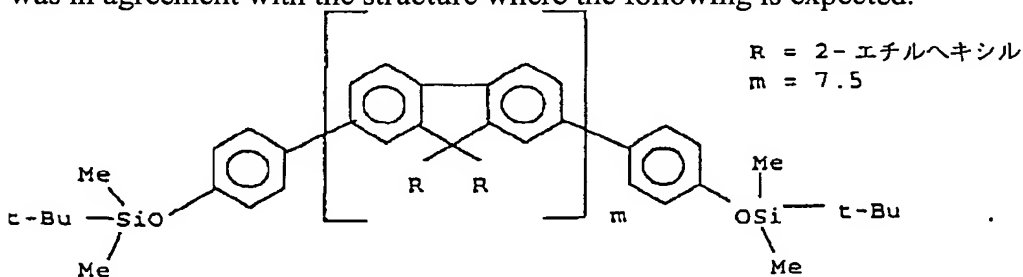
Example 26-BCB Cap oligo (9 9 - the JI (2- ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) 37.9g (60 millimol) 2, 7-dibromo - 9 Nine - JI (2- ethylhexyl) fluorene, The example 21 was repeated using DMAc of 11.8g (180 millimol) zinc dust, 4.4g (24 millimol) Br-BCB, 7.8g (30 millimol) TPP, a 0.52g (1.8 millimol) nickel complex, and 90mL(s). After making it react at 80 degrees C for 23 hours, the contents of a reactor were mixed with toluene, it stirred with the hydrochloric-acid water solution, and superfluous zinc was made to consume. This toluene solution is washed twice with water, was evaporated, and yellow syrup was obtained. This was dissolved in the hexane (500mL) and it stirred with the 70% tert butylhydroperoxide of 50mL overnight. By stirring with the water solution of a sodium hydrogensulfite, superfluous peroxide was made to destroy and water washed this hexane solution several times. It let the solid-state of the yellow obtained by evaporating a solvent pass in the short column (the diameter of 2 inches, height of 2 inches) of silica gel. The desired product was made to flow out by the several l. hexane. The set hexane solution was evaporated again and the residue was dissolved in the toluene of 80mL(s).

It flowed into the methanol which 1.2L stirred by making this toluene solution into thin flow. The precipitating solid-state cakes were collected, it dissolved in the hexane, and this solution was dried on sulfuric anhydride magnesium. This solution was evaporated and oil was obtained. They are 90 degrees C and 0.5mmHg about this. It is 14.8g about the BCB-cap oligomer which sets, removes volatile matter and has the following structures. It obtained.

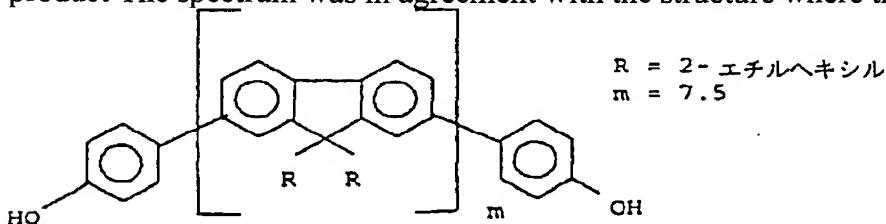


Sample 1g of this matter was put into the round bottom flask which repeated exhaust air and argon restoration several times. Subsequently, this flask is put into an oil bath, and it heats to 150 **, and is 0.3mmHg. It exhausted for 30 minutes. After filling an argon in a flask, the temperature of an oil bath was raised to 180 **. In the argon ambient atmosphere, at this temperature, the sample was heated for 24 hours and it cooled. DSC By analysis, it is BCB. It was shown that 44% of the radical reacted among B steps. The spin coat was carried out on the quartz disk using the xylene solution of this B stage resin. This disk was heated from 25 degrees C at the rate of 3 degrees C / min to 250 ** in nitrogen-gas-atmosphere mind, and it held to 250 ** for 1 hour. Thereby, the smooth film with high photoluminescence (blue) which does not essentially have a pinhole and other defects and which constructed the bridge was obtained.

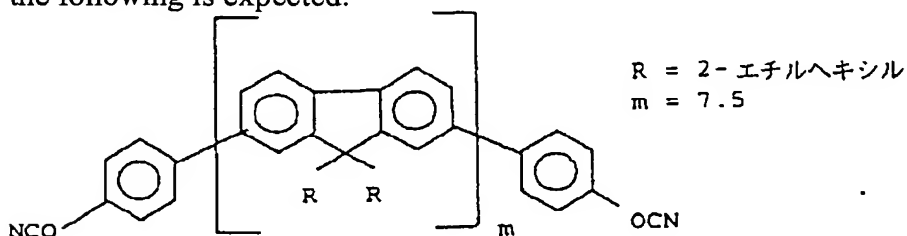
Example 27-hydroxyphenyl cap oligo (9 9 - the II (2- ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) 19g (30 millimol) 2, 7-dibromo - 9 Nine - A II (2- ethylhexyl) fluorene, 6g (90 millimol) zinc dust, 3.45g (12 millimol) 4-BUOMO phenyl - t - The example 21 was repeated using DMAc of the butyldimethylsilyl ether, 3.9g (15 millimol) TPP, a 0.26g (0.9 millimol) nickel complex, and 50mL (s). The reaction was performed at 80 degrees C for 21 hours. The reaction mixture was diluted with toluene (200mL), it filtered through the filter, and unreacted zinc was removed. The rotary evaporator removed toluene from this filtrate, the residue was shaken with water, and it extracted by the hexane. This hexane was again filtered through the filter and filtrate was stirred with the 70% tert butylhydroperoxide of 15mL(s) overnight. By stirring with the water solution of a sodium hydrogensulfite, superfluous peroxide was made to destroy, this solution was repeated, and it washed with water. Filtration removed triphenylphosphine oxide. A hexane is evaporated and they are 120 ** and 0.5mmHg to a pan. It set, volatile matter was removed in 1 hour, and the semisolid was obtained. This was dissolved in toluene (60mL), and the methanol was filled with it, having used this toluene solution as thin flow. The cake with which this semisolid precipitated was dissolved in the hexane. It is 10.0g by drying and carrying out the strip of this hexane solution. The semisolid in which powerful photoluminescence (blue) is shown was obtained. NMR of this matter The spectrum was in agreement with the structure where the following is expected.



The above-mentioned matter was flowed back with the solution of a tetrahydrofuran (100mL) and concentrated hydrochloric acid (5mL) for 6 hours, and desilanizing was performed. NMR of this product The spectrum was in agreement with the structure where the following is expected.

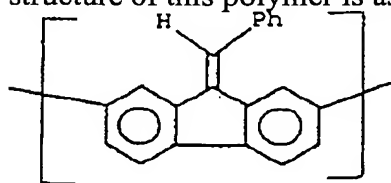


Example 28-SHIANATO phenyl cap oligo (9 9 - the JI (2- ethylhexyl) fluorene -2, 7'-diyl) The phenol nature matter (6.5g) from an example 27 was dissolved in methylene chloride (75mL), and it mixed with 2.5g cyano gene bromide in the reactor. The obtained solution is cooled at -20 degrees C, and they are 3mL(s) to this. The solution of triethylamine and the methylene chloride of 10mL(s) was added over 3 minutes. This mixture was stirred in -10 degrees C for 1 hour, subsequently dilute hydrochloric acid washed, and it dried on salt-free magnesium sulfate. Removal of the solvent obtained 6.5g brown oil. This showed the infrared-absorption band expected about a cyanate radical, and the absorption band to a phenolic group was not shown. It refined further through this oil to the short silica gel column, and the yellow semisolid in which powerful photoluminescence (blue) is shown was obtained. NMR of this matter The spectrum was in agreement with the structure where the following is expected.



An example 29-2, 7-dichloro -9 - Polymerization of a benzoRIDENIRU fluorene TPP (2.00g and 8 millimol), zinc dust (3.02g, 31 millimol), and a nickel complex (0.26g and 1 millimol) were added to the magnetic stirrer, the rubber septum, and the desiccation reactor equipped with the inlet port by which the snow figure was carried out to the list at the vacuum and the nitrogen manifold. Exhaust air and a nitrogen purge were performed 7 times, and this reactor was heated at 40 degrees C. 1-methyl -2 - Pyrrolidinone (NMP) (10mL) was added by the syringe. This reaction mixture was stirred by about 250 rpm. This solution was colored dark reddish-brown after several minutes. They are 2 in NMP (7.0mL), and 7-dichloro to this reaction mixture. - 9 - The solution of a benzoRIDENIRU fluorene (3.23g, 10 millimol) was added. This was stirred in 80 degrees C for 48 hours.

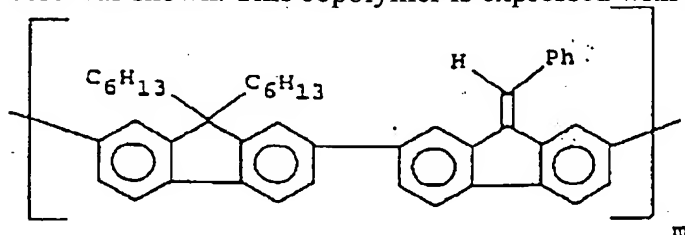
The acetone (300mL) was filled with this reaction mixture, and the polymer was settled. Precipitation of sour orange-gray was collected and the acetone (2x100mL) washed. A solid-state is ground to powder after an air dried, and they are 250mL(s) about this powder. 3-N HCl It added slowly. This mixture was stirred for 3 hours and precipitation was orange at this time. These solid-states were collected, and it washed with water (3x100mL), and, subsequently was air-dry overnight. Subsequently, this solid-state was dried at 60 degrees C within vacuum oven overnight, and the powder of 2.46g (98% of yield) orange was obtained. Based on yield and spectrum data, the structure of this polymer is as follows.



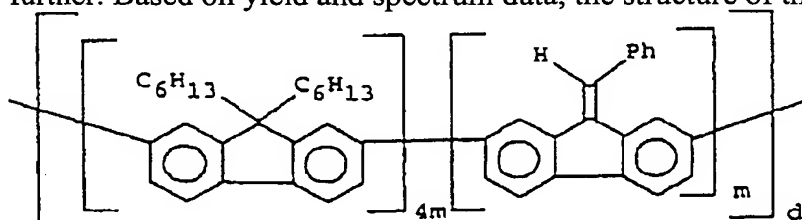
The film of this polymer that carried out the cast on the quartz disk from the chloroform solution is 368nm. UV absorption and powerful 571nm made into a core The broadcloth photoluminescence band made into a core was shown.

An example 30-2, 7-dichloro -9 - A benzoRIDENIRU fluorene, and 2, 7-dichloro - 9 Nine - G n - Copolymerization of a hexyl fluorene (1:1) 1.62g (5 millimol) 2, 7-dichloro -9 - BenzoRIDENIRU fluorene And 2.02g (5 millimol) 2, the 7-dichloro -9, 9-G n in DMAc (15.0mL) - The example 29 was repeated using the hexyl fluorene. The solution which added this reaction mixture to methylene chloride (200mL), and was obtained was filtered, and unreacted zinc was removed. Slowly in addition to the acetone (300mL), the purification object was settled after condensing this filtered solution. Yellow precipitation is collected, and it washes and (3x50mL) dries with an acetone, and is 1.79g. 1:1 copolymers were obtained.

The structure can change, as shown below, and it consists of a block of two monomer units. The film which carried out the cast on the quartz disk from the chloroform solution is 370nm. It is 417 to powerful UV absorption list made into a core. And 551nm The photoluminescence band made into a core was shown. This copolymer is expressed with the following structures.



An example 31-2, 7-dichloro -9 - A benzoRIDENIRU fluorene, and 2, 7'-dichloro - 9 Nine - G n - Copolymerization of a hexyl fluorene (1:4) 0.65g (2 millimol) 2, 7-dichloro -9 - BenzoRIDENIRU fluorene And 2 [3.23g (8 millimol)] in NMP (15mL), 7' - Dichloro -9, 9-G n - The example 30 was repeated using the hexyl fluorene. At 80 degrees C, this reaction mixture was stirred for 48 hours, and, subsequently to methylene chloride (200mL), was added. This methylene chloride solution was filtered through the filter, and zinc was removed. Slowly in addition to the acetone (200mL), the polymer with a yellow of 1.0g was obtained after condensing the filtered solution. The acetone solution was condensed and, slowly in addition to ethanol (200mL), the polymer (1.3g) was settled further. Based on yield and spectrum data, the structure of this polymer is as follows.



The film which carried out the cast on the quartz disk from the chloroform solution is 370nm. It is 470 to powerful UV absorption list made into a core. And 522nm The photoluminescence band made into a core was shown.

Polymerization of an example 32-2 and a 7-dichloro-9-(3, 5, and 5-trimethyl HEKISHIRIDENIRU) fluorene The example 29 was repeated using the 2 and 7-4.5g (10 millimol) dichloro-9in DMF (15mL)-(3, 5, 5 - trimethyl HEKISHIRIDENIRU) fluorene. This reaction mixture was stirred at 80 degrees C for 28 hours. This reaction mixture was added to the acetone (200mL), and the product was settled. These precipitation was collected, and it was air-dry, ground to powder, and, subsequently to the water solution (300mL) of 3N HCl, added. This mixture was stirred for 3 hours and the zinc metal was dissolved. Precipitation of yellow orange was collected, it washed and dried with the methanol (3x100mL) and the acetone (3x100mL), and the 2.5g product was obtained. This product was meltable to hot 1 and 2-dichlorobenzene. The melting point was 306 **.

Polymerization of an example 33-2 and a 7-dichloro-9-(5-NORUBORUNENIRIDO-2- en) fluorene The example 29 was repeated using the 2 and 7-4.3g (10 millimol) dichloro-9in DMF (20mL)-(5-NORUBORUNENIRIDO-2- en) fluorene. This reaction mixture was stirred at 80 degrees C for 26 hours. This reaction mixture was added to the acetone (200mL), and the product was settled. These precipitation was collected, and it was air-dry, ground to powder, and, subsequently to the water solution (300mL) of 3N HCl, added. This mixture was stirred for 3 hours and the zinc metal was dissolved. Precipitation was collected, it washed and dried with the methanol (3x100mL) and the acetone (3x100mL), and the 3.0g product was obtained.

[Translation done.]